

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL  
SAN MARTÍN  
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA  
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA  
"Prof. Jorge A. Sabato"**

**Estudio de las primeras etapas del efecto combinado entre  
el daño por radiación y los hidruros en las aleaciones  
Zr-2.5%pNb y Zr-1%pNb (\*)**

por Carolina Andrea Vazquez

Directores del Trabajo

Dra. Patricia Bozzano-Dra. Ana María Fortis

(\*) Tesis para optar al título de Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

2022

*Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a la Dra. A.M. Fortis y a la Dra. P. Bozzano, quienes dirigieron esta tesis. A Ana por el aporte de su gran experiencia y su esfuerzo que me brindó en todo momento y a Patricia por su empuje, el tiempo dedicado y sobre todo la confianza depositada en mí.*

*Agradezco también la colaboración y comprensión de mis compañeros de la División Daño por Radiación, Daniel, Gonzalo, Aníbal, Guillermina, Luciano; y de mis compañeros de la División de Microscopía, Adriana, Gonzalo y Anita.*

*Quiero dejar aquí expresado un especial reconocimiento a la Dra. Gladys Domizzi, por su contribución en la hidruración de las muestras, y al personal del RA-1 y RA-3 por su apoyo durante las irradiaciones.*

*Agradezco a mis padres, a mi hermana y a mi sobrino, quienes siempre tuvieron fe en mí.*

# Índice

Resumen	1
Abstract	3
Objetivos	5
Marco del trabajo	5
Introducción	8
Capítulo 1: Mecanismos Básicos	12
1.1 Daño por radiación	12
1.2 Endurecimiento por radiación	18
1.3 Aleaciones de circonio	24
1.4 El hidrógeno como factor de fragilización	26
1.5 Comportamiento de los elementos aleantes bajo irradiación	33
Capítulo 2: Desarrollo experimental	39
2.1 Fabricación de las probetas de tracción	41
2.2 Proceso de Hidruración	42
2.3 Irradiación neutrónica	44
2.3.1 El Reactor RA-1	46
2.3.2 El Reactor RA-3	47
2.3.3 Irradiación de las muestras	48
2.4. Ensayos de Tracción	51
2.4.1 Máquina de Tracción	51
2.4.2 Tracción de las muestras	53
2.5 Técnicas de caracterización microestructural	53

2.5.1 Preparación de las muestras de microscopía	57
2.5.1.1 Muestras para metalografía	57
2.5.1.2 Muestras para microscopía de transmisión	57
a) Material sin irradiar	57
b) Material Irradiado	58
Capítulo 3: Resultados y Discusión	62
3.1 Zr-1%pNb	62
3.1.1 Zr-1%pNb sin irradiar	66
3.1.1.1 Propiedades Mecánicas	66
3.1.1.2 Microestructura del material sin irradiar	68
3.1.1.3 Análisis de Resultados	71
3.1.2 Zr-1%pNb irradiado	73
3.1.2.1 Propiedades Mecánicas	73
3.1.2.2 Microestructura del material irradiado	74
3.1.2.3 Análisis de Resultados	77
3.2. Zr-2.5%pNb	81
3.2.1 Zr- 2.5%pNb sin irradiar	82
3.2.1.1 Propiedades Mecánicas	82
3.2.1.2 Microestructura del material sin irradiar	86
3.2.1.3 Análisis de Resultados	90
3.2. 2 Zr-2.5%pNb irradiado	92
3.2.2.1 Propiedades Mecánicas	92
3.2.2.2 Microestructura del material irradiado	96
3.2.2.3 Análisis de Resultados	101
1 era parte: Zr-2.5%pNb Irradiado a 0.004 dpa (RA-1)	101
2 da parte: Zr-2.5%pNb Irradiado a 0.08 dpa (RA-3)	102
3.3 Análisis Comparativo entre ambas aleaciones	106

<b>Conclusiones</b>	<b>111</b>
<b>Sugerencias para futuros trabajos</b>	<b>114</b>
<b>Referencias</b>	<b>115</b>
<b>Apéndice 1: Desplazamiento por Átomo (DPA)</b>	<b>128</b>
<b>Apéndice 2: Teoría de Seeger</b>	<b>131</b>
<b>Apéndice 3: Imagen de HRTEM</b>	<b>136</b>
<b>Listado de Presentaciones y Publicaciones</b>	<b>142</b>

## Estudio de las primeras etapas del efecto combinado entre el daño por radiación y los hidruros en las aleaciones Zr-2.5%pNb y Zr-1%pNb

Las aleaciones de circonio se usan ampliamente como material de revestimiento de combustibles, en tubos de presión, canales de refrigeración y otros componentes de reactores nucleares, debido a su baja sección eficaz de absorción de neutrones, su alta resistencia mecánica, su alta conductividad térmica y su buena resistencia a la corrosión en agua y vapor. Durante la vida útil de un reactor, la microestructura de estas aleaciones se ve afectada debido, entre otros factores, al daño por radiación y al ingreso de hidrógeno proveniente de la descomposición radiactiva del agua del reactor. El hidrógeno forma compuestos con el circonio conocidos como hidruros. En este trabajo se correlacionó la evolución de los hidruros y los defectos cristalinos producidos por la irradiación, con los cambios en las propiedades mecánicas de dos aleaciones de circonio de uso común en reactores: Zr-1%pNb y Zr-2.5%pNb. Estas aleaciones fueron irradiadas con neutrones en el reactor experimental RA-3 a bajas temperaturas ( $< 100^{\circ}\text{C}$ ) y a una fluencia de 0.08 dpa ( $3.5 \times 10^{23} \text{ n m}^{-2}$  para  $E_n > 1 \text{ MeV}$ ). En el caso de la aleación Zr-2.5%pNb, se analizó, además, el comportamiento mecánico a distintas concentraciones de hidrógeno, irradiándola en el reactor experimental RA-1 a una fluencia de 0.004 dpa ( $1.8 \times 10^{22} \text{ n m}^{-2}$  para  $E_n > 1 \text{ MeV}$ ).

Se realizaron ensayos de tracción en ambas aleaciones, a una misma concentración de hidrógeno (200 ppm) en primer lugar, en el material no hidrurado y no irradiado, en segundo lugar, en el material hidrurado y no irradiado y, por último, en el material hidrurado e irradiado a 25°C y 300°C. Las diferentes fases, (hidruros y precipitados de segunda fase) se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión. Como resultados importantes, se obtuvo que, para ambos materiales, en el caso hidrurado e irradiado, la ductilidad disminuyó bruscamente con respecto al caso sólo hidrurado y no irradiado, fundamentalmente debido al cambio en la microestructura producido por la irradiación de neutrones, aunque la concentración de H fuera suficientemente alta. Resultados similares se obtuvieron en la aleación de Zr-2.5%pNb irradiada para concentraciones de hidrógeno tanto de 100 ppm como de 200 ppm de H. En todos los casos, los hidruros no afectan el endurecimiento tanto como la irradiación, aun a bajas fluencias.

Como resultado de los análisis microestructurales, se estableció que es específicamente el hidruro  $\zeta$  (zeta) quien afecta la ductilidad si el material no está irradiado en ambas aleaciones, mientras que su influencia en las irradiadas no es relevante.

**Palabras Clave:** *Hidruro  $\zeta$ , Daño por Radiación, Daño por Hidrógeno, Aleaciones de Circonio*

## **Study of the first stages of the combined effect between radiation damage and hydrides in Zr-2.5wt.%Nb and Zr-1wt.%Nb alloys**

Zirconium alloys are widely used as fuel cladding material, in pressure tubes, cooling channels and other nuclear reactor components, due to low neutron absorption cross section, high mechanical strength, high thermal conductivity and good corrosion resistance in water and steam. During the life-time of a reactor, the microstructure of these alloys is affected due to, among other factors, radiation damage and hydrogen ingress from the radioactive decay of reactor water. Hydrogen forms compounds with zirconium known as hydrides. In this work, hydrides evolution and irradiation crystalline defects were correlated with changes in the mechanical properties of two zirconium alloys commonly used in reactors: Zr-1wt.%Nb and Zr-2.5wt.%Nb. These alloys were irradiated with neutrons in the RA-3 experimental reactor at low temperatures (< 100°C) and at a fluence of 0.08 dpa ( $3.5 \times 10^{23}$  n m<sup>-2</sup> for  $E_n > 1$  MeV). In the case of the Zr-2.5wt.%Nb alloy, mechanical behavior at different hydrogen concentrations was also analyzed, irradiated in the RA-1 experimental reactor at a fluence of 0.004 dpa ( $1.8 \times 10^{22}$  n m<sup>-2</sup> for  $E_n > 1$  MeV).

Tensile tests, at the same concentration of hydrogen (200 ppm) in the first place, in the non-hydrided and non-irradiated material, secondly, in the hydrided and non-

irradiated material and, finally, in the material hydrided and irradiated at were carried out 25°C and 300°C. in both alloys. Different phases (hydrides and second phase precipitates) were characterized by transmission electron microscopy. As important results, it was obtained that, for both materials, in the hydrided and irradiated case, the ductility decreased sharply with respect to the only hydrided and non-irradiated case, fundamentally due to the change in the microstructure produced by neutron irradiation, although the concentration of H was high enough. Similar results in the Zr-2.5 wt.%Nb alloy irradiated for hydrogen concentrations of both 100 ppm and 200 ppm of H. were obtained. In all cases, hydrides do not affect hardening as much as irradiation, even at low fluences.

As a result of the microstructural analyses, it was established that it is specifically the  $\zeta$  (zeta) hydride that affect ductility if the material is not irradiated in both alloys, while its influence in the irradiated ones is not relevant.

***Keywords:***  $\zeta$ - hydride, Radiation Damage, Hydrogen Damage, Zirconium alloys

## Objetivos

- Aportar evidencia experimental de la evolución de la microestructura en las primeras etapas de la irradiación y analizar cómo interviene en las propiedades mecánicas.
- Estudiar la interacción simultánea del daño por radiación y la estructura de hidruros en aleaciones de circonio.
- Analizar el efecto del hidruro  $\zeta$  en el comportamiento mecánico y su interacción con el daño por radiación.
- Comparar los resultados obtenidos en Zr-2.5%pNb con Zr-1%pNb, siendo esta última una de las aleaciones propuestas como reemplazo en varios componentes de reactor.

## Marco del Trabajo

El origen de este trabajo se enmarca dentro del proyecto *"Daño por radiación en aleaciones de circonio de uso en componentes del núcleo de reactores de potencia"*, cuyo fin a largo plazo es lograr poner a punto herramientas que permitan la predicción de la evolución del comportamiento bajo irradiación de materiales utilizados en reactores nucleares de potencia.

El daño por radiación, en sus diversas manifestaciones de degradación de propiedades (p. ej: endurecimiento y fragilización), representa un serio problema tecnológico y por lo tanto económico.

La comprensión de los fenómenos a nivel microscópico que ocurren en un material bajo condiciones ambientales específicas, es condición necesaria para predecir su comportamiento y eventualmente, mejorar las propiedades del componente estructural del que forma parte. En el caso del daño por radiación estos fenómenos ocurren a escalas espaciales y temporales que abarcan varios órdenes de magnitud.

Las aleaciones de circonio se utilizan, debido a sus propiedades mecánicas y a su baja absorción de neutrones, para los diversos componentes de los reactores nucleares de potencia (vainas de combustible, tubos de presión y calandria, etc.)

El estado metalúrgico, la presencia de fases que precipitan durante la irradiación o las previamente existentes, hacen necesario realizar estudios para determinar cómo afectan en la degradación de las propiedades mecánicas tales como el endurecimiento y la fragilización<sup>1</sup>.

En el núcleo de los reactores de potencia moderados y refrigerados por agua pesada o agua liviana, la mayor fuente de hidrógeno es la reacción de corrosión acuosa de los componentes constituidos por aleaciones de circonio. Si bien este fenómeno es objeto de estudio continuo, aún quedan varias cuestiones sin resolver, en particular, el comportamiento mecánico bajo irradiación neutrónica junto a la incorporación creciente de hidrógeno.

---

<sup>1</sup> V. Markelov. About Correlation of Composition, Structural and Phase Condition and Properties of E635 Alloy. Material Science, 2, 41-49, (2010).

En general, la adición de hidrógeno reduce la ductilidad de las aleaciones de circonio no irradiadas. Esta reducción depende de la concentración de hidrógeno con respecto al límite de solubilidad, de la orientación de los hidruros con respecto a la dirección de la carga mecánica, de la temperatura de deformación y de la naturaleza misma de los hidruros formados. Estos dependen fuertemente de la aleación considerada y de otros factores como la estructura del daño por radiación cuando se irradia el material.

En el núcleo de un reactor de potencia el ingreso de hidrógeno y el daño por radiación ocurren simultáneamente. Incluso la precipitación de hidruros puede ser acelerada a altas fluencias debido al incremento del ritmo de oxidación.

Se estudió el efecto sinérgico de la radiación y la hidruración analizando los cambios microestructurales que se producen por la presencia de ambos fenómenos tanto en Zr-2.5%pNb, aleación actualmente en uso en tubos de presión de reactores tipo CANDU<sup>2</sup>, como en una de las aleaciones propuestas como reemplazo, particularmente para canales de refrigeración, el Zr-1%pNb.

---

<sup>2</sup> Canadian Deuterium Uranium

## Introducción

Los materiales estructurales que se utilizan en los reactores nucleares están sometidos a un entorno extremo de temperatura, presión y altos flujos de neutrones [1,2]. Su estudio se ha convertido en un importante campo de investigación en los últimos años debido a la gran demanda de materiales avanzados para obtener energía nuclear más segura, confiable y eficiente [1].

Las aleaciones de circonio se usan comúnmente como material estructural de componentes en la industria nuclear, debido a sus excelentes propiedades, como su baja sección eficaz de absorción de neutrones, buena resistencia a la corrosión y al creep en entornos de alta presión y temperatura [3-5]. Al ser un material por excelencia constitutivo de varios componentes de los reactores de fisión, la degradación de sus propiedades representa un serio problema tecnológico y económico.

Uno de los efectos de la irradiación que afecta principalmente el comportamiento mecánico es el endurecimiento por irradiación. Dado que la irradiación con neutrones rápidos conduce a la formación y crecimiento de aglomerados de defectos y lazos de dislocación, los materiales endurecen, pierden ductilidad, deforman por crecimiento y se altera su comportamiento a la termofluencia (creep) [4-8]. Además, es necesario establecer cómo se afectan las fases presentes previamente en el material y cómo se modifican durante la irradiación [9-11].

Otro efecto a considerar es el producido por el ingreso de hidrógeno (H). Cuando las aleaciones basadas en Zr se usan en los PLWR (reactores de agua liviana a presión) en los PHWR, (reactores de agua pesada a presión), el H se libera como

un subproducto de la reacción entre el agua usada como refrigerante y/o moderador y la radiación ( $H_2O \rightarrow H + HO$ ); a este fenómeno se lo conoce como *radiólisis* del agua, aunque no es un término aceptado por la RAE<sup>3</sup>. Cuando el hidrógeno liberado se absorbe en la matriz de Zr y excede la solubilidad sólida a una temperatura dada, forma fases llamadas hidruros, que precipitan en la matriz, afectando sus propiedades físicas y mecánicas debido a que los hidruros son fases frágiles [12-14]. Estos fenómenos han sido ampliamente estudiados a través de los años [15, 16].

Diferentes aleaciones de circonio-niobio se han utilizado como materiales estructurales en reactores, en especial como vainas de elementos combustibles en reactores tipo PWR (reactores de agua a presión), VVER (reactores de agua presurizada rusos) y BWR (reactores de agua en ebullición) [12-14].

Las aleaciones Zr-1%pNb más utilizadas son: M5 (Zr-1%Nb-0.05%Fe), E110 (Zr-1%Nb-0.01%Fe), E635 (Zr-1.2%Sn-1.0%Nb -0.35%Fe), ZIRLO (Zr-1%Nb-1%Sn-0.1%Fe), HANA6 (Zr-1.0%Nb-0.5%Cu), N36 (Zr-1.0%Sn -1,0%Nb-0,3%Fe) y también la aleación Zr-2.5%pNb [4, 17].

En este tipo de aleaciones con niobio -dependiendo de la composición química y la historia termomecánica- diferentes fases están presentes. Las fases más comúnmente reportadas son:  $\alpha$ -Zr,  $\beta$ -Zr,  $\beta$ -Nb y las fases ternarias Zr-Nb-Fe [6]. Los hidruros que se pueden formar en este tipo de aleaciones son las fases estables  $\delta$  ( $ZrH_{1.5+x}$ ) y  $\epsilon$  ( $ZrH_2$ ) y las metaestables  $\gamma$  (ZrH) y  $\zeta$  ( $Zr_2H$ ); la última es actualmente considerada como un nuevo hidruro. La fase  $\zeta$  es potencialmente importante para la formación y el crecimiento de los hidruros estables  $\delta$  y  $\epsilon$  [18].

---

<sup>3</sup> Real Academia Española de la Lengua

Bajo irradiación, todas estas fases experimentan modificaciones microestructurales y microquímicas que podrían afectar su comportamiento en servicio [19-21], por lo que existe interés en conocer el comportamiento de las aleaciones Zr-1%pNb y Zr-2.5%pNb en un entorno radiactivo que combine la nucleación de hidruro  $\zeta$ , hidrógeno en solución y defectos creados por irradiación [22].

En este trabajo, se analizó la interacción entre hidruros, partículas de segunda fase y el daño por radiación en sus primeras etapas, en ambas aleaciones, a través de ensayos mecánicos y microestructurales.

Las irradiaciones fueron realizadas a bajas temperaturas ( $<100^{\circ}\text{C}$ ), debido a las facilidades experimentales disponibles en los reactores usados; esta temperatura es inferior a la de trabajo de los PLWR y PHWR ( $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ). En la literatura hay escasos datos de irradiación de aleaciones de Zr a estas temperaturas; en la actualidad, sin embargo, adquieren suma importancia por su uso en reactores pequeños, modulares, de media y baja potencia que trabajan a esas temperaturas [23].

En este trabajo se estudió cómo se ven afectadas las propiedades mecánicas (endurecimiento y fragilización), a través de ensayos de tracción y se analizó la microestructura resultante a través de microscopía electrónica de barrido y de transmisión para los materiales sin hidrurar ni irradiar, hidrurados, e hidrurados e irradiados. También se estudió el comportamiento de la aleación de Zr-2.5%pNb a distintas concentraciones de hidrógeno tanto bajo radiación como sin irradiar. Se realizaron ensayos de tracción a temperatura ambiente y a  $300^{\circ}\text{C}$  y se observó la microestructura resultante en cada caso. Se seleccionó la temperatura de  $300^{\circ}\text{C}$  para realizar los ensayos de tracción, porque a dicha temperatura se recupera gran parte del daño por radiación de las aleaciones de Zr, permitiendo que los cambios en las

propiedades mecánicas a dicha temperatura nos den información sobre como los hidruros influyen en la estructura del daño.

Esta tesis se organizó de la siguiente manera: en el primer capítulo se presentan los mecanismos básicos que permiten entender el daño por radiación y el endurecimiento producto del mismo, el daño por hidrógeno y los conceptos elementales de cómo la microestructura se ve afectada debido a estos dos factores.

En el segundo capítulo se detalla el procedimiento experimental y también se desarrollan los fundamentos de las técnicas utilizadas tanto mecánicas como las de caracterización microscópica.

En el tercer capítulo se describen y analizan exhaustivamente los resultados obtenidos para cada una de las aleaciones estudiadas.

Finalmente, se exponen las conclusiones del trabajo desarrollado para esta tesis.

## **Capítulo 1- Mecanismos básicos**

### **1.1 Daño por Radiación**

El daño por radiación ha sido estudiado exhaustivamente durante varias décadas, motivado primordialmente por la importancia de controlar la degradación de los materiales en los reactores de fisión [24].

El proceso del daño en un material sometido a irradiación se inicia cuando un primer átomo golpeado (PKA o Primary Knock-on Atom) por un proyectil proveniente de una reacción nuclear, de un decaimiento radiactivo, o por la inyección de un haz de iones, disipa su energía cinética inicial excitando a los electrones del medio, lo que puede producir la ionización de algunos de los constituyentes del material, o, haciendo colisiones elásticas con los otros átomos, conservándose la energía total.

En ciertas ocasiones los átomos con los que colisiona el PKA reciben suficiente energía como para ser desplazados de sus sitios en las redes cristalinas y hacer choques elásticos con otros átomos. Se produce entonces una estructura ramificada de colisiones que disipa la energía del PKA en  $\sim 100$  fs ( $10^{-15}$  s) y produce muchos átomos que se mueven a velocidades inferiores a las vibraciones térmicas del material, acompañados por cierto grado de excitación electrónica; este proceso y su desarrollo posterior, es lo que se conoce como cascada de colisiones [25]. El resultado es la producción de distintos defectos en las redes cristalinas.

La cascada de colisiones consta de tres fases o etapas: la primera es la fase colisional. Es una fase que se considera atérmica, es decir, independiente de la

temperatura a la que se realiza el proceso. A tiempos superiores, en lo que se llama segunda etapa, la cascada evoluciona ocurriendo recombinaciones y aglomeraciones de defectos y sucesos del tipo crowdion (movimiento de átomos a distancia por colisiones sucesivas en direcciones compactas de las redes cristalinas). La última etapa es térmicamente activada, ya que ocurre a tiempos superiores a los correspondientes a las vibraciones de los átomos en las redes, y en ella ocurren fenómenos de difusión, migración e interacción entre defectos. En la Figura 1.1 se muestra la simulación de una cascada en oro producida por el impacto de un neutrón:

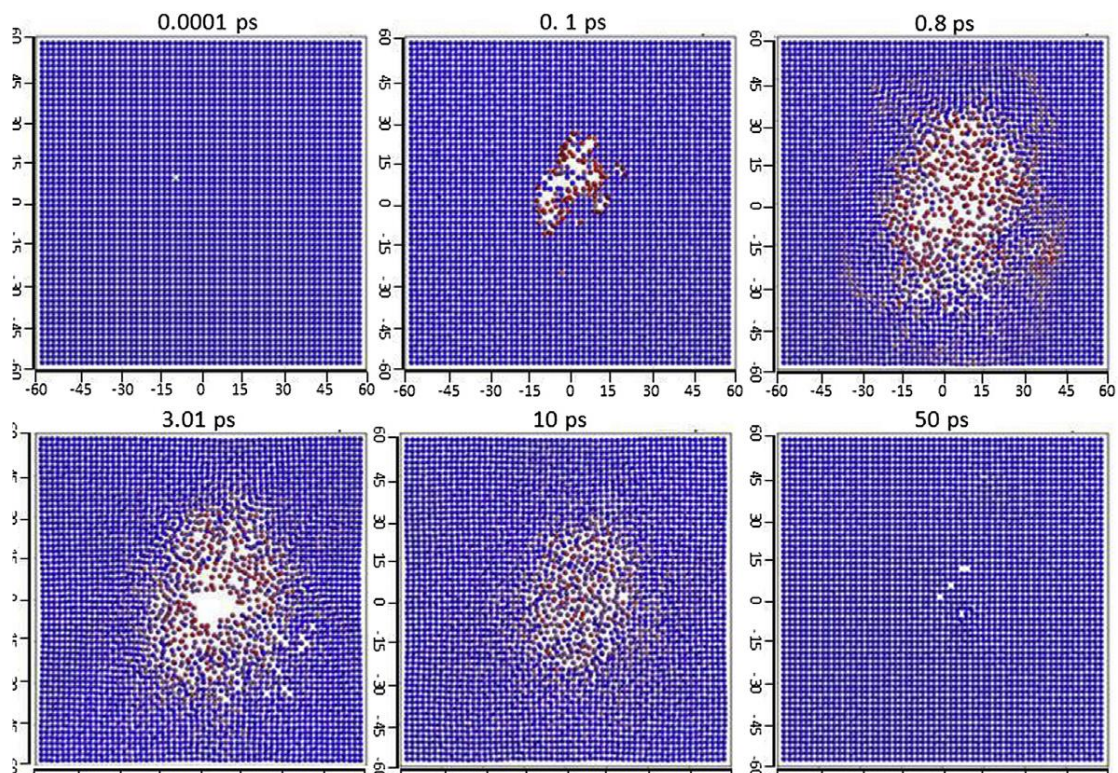


Figura 1.1 Cascada de colisión inducida por el impacto de un neutrón de 10 KeV en Au a 0K. Un gran número de átomos son desplazados inicialmente, pero, después de 10 ps, muchos átomos regresan a las posiciones normales en el cristal y, por lo tanto, el número de defectos finales es mucho menor [26].

En la primera etapa, la energía cinética mínima que debe transferirse a un átomo para poder desplazarlo de su sitio en la red, también conocida como energía umbral de desplazamiento ( $E_d$ ), es de 20 a 40 eV para los metales y las aleaciones más utilizadas en aplicaciones nucleares.

Si un átomo recibe una energía mayor a  $E_d$ , puede salir de su sitio en la red y ubicarse en un intersticio, y, si el sitio de la red original permanece vacante se forman pares de vacancia-intersticial que se conocen como pares de Frenkel. También se pueden formar pequeños aglomerados de vacancias e intersticiales dentro de una cascada de desplazamientos.

La cinética de la cascada de colisiones puede describirse como la colisión entre una partícula en movimiento con energía  $E_0$  y otra partícula en reposo; en una colisión elástica la máxima energía transferida ( $E_m$ ) es:

$$E_m = \Lambda E_0 \text{sen}^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (1)$$

con

$$\Lambda = \frac{4M_n M_p}{(M_n + M_p)^2} \quad (2)$$

donde  $\varphi$  es el ángulo de dispersión en el centro de masa y depende del potencial de interacción y del parámetro de impacto;  $M_n$  y  $M_p$  son las masas respectivas del neutrón y del átomo blanco.

En el caso de la irradiación con neutrones,  $E_m$  es la energía máxima que se transfiere al PKA cuando es colisionado por un neutrón. La energía promedio

transferida, en el caso de dispersiones isotrópicas es la mitad de la máxima. Hay que recordar que en las reacciones nucleares se producen interacciones aun a distancias mayores que el tamaño físico de las partículas.

La ecuación anterior, en el caso de irradiación con neutrones, puede aproximarse como

$$E_m \approx \frac{4 E_0}{M} \quad (3)$$

donde  $M$  es la masa atómica del átomo colisionado.

Si esta energía es superior a  $E_d$ , el PKA podría sacar un átomo vecino de su sitio, el que a su vez puede impactar y transferir energía cinética a otros átomos los cuales producen sucesivas colisiones hasta que la energía cinética de los últimos átomos desplazados no es suficiente para superar  $E_d$ .

Para estudiar el número de átomos desplazados por un PKA se desarrollaron varios modelos en función de la energía de los neutrones incidentes [27].

Uno de los primeros fue el modelo propuesto por Kinchin and Pease en 1955, que dio las bases para modelar el cálculo de los desplazamientos por átomo [26,27]; el modelo considera que dentro de un rango de energías, que se inicia en la energía umbral y finaliza en una energía límite superior, hay una relación lineal entre el número de pares de Frenkel y la energía del PKA. Debajo de la energía umbral no se producen desplazamientos y por encima de la energía límite superior se considera que la energía adicional es disipada a través de excitación electrónica y/o la ionización [26].

En la actualidad el modelo más utilizado es el modelo de Norgett, Robinson y Torrens (NRT). Este modelo calcula las tasas de desplazamientos [28] considerando

las pérdidas de energía por interacciones coulombianas con el medio. La tasa de desplazamientos (desplazamientos atómicos por átomo (dpa)) es usada como parámetro de la exposición a la radiación, (ver apéndice 1). Esto proporciona la ventaja de poder comparar los datos obtenidos con diferentes fuentes de irradiación.

El modelo NRT da el número total de átomos desplazados por un PKA con una energía cinética  $E_{PKA}$  tal que el número  $\nu$  de átomos desplazados es:

$$\nu_{NRT} = \frac{0.8 T_d(E_{PKA})}{2E_d} \quad (4)$$

donde  $E_d$  es la energía umbral de desplazamiento y  $T_d$  es la energía resultante de restar a la energía del primario la energía perdida por excitación electrónica.

El factor 0.8 representa los efectos de la dispersión atómica y se determina habitualmente utilizando una aproximación basada en colisiones binarias [25, 29]. Este modelo no tiene en cuenta los procesos posteriores de recuperación térmica de la cascada.

La última etapa de las cascadas de colisiones fue descrita por el modelo de Brinkman (ver Figura 1.2) y posteriormente por el modelo de Seeger. Brinkman consideró cómo se distribuyen espacialmente los defectos en una cascada de colisiones formulando la teoría del "pico" de desplazamiento [30]. Esta teoría consiste en analizar los procesos en todas sus etapas. En la fase colisional, en donde las colisiones consideradas individuales transfieren energías mayores que la  $E_d$ , se forman vacancias e intersticiales. En la segunda etapa, cuando la energía disminuye y el camino medio entre colisiones es igual a las distancias interatómicas de las redes

cristalinas, varios átomos son perturbados simultáneamente generando vacancias múltiples rodeadas por una capa de intersticiales. A esto se lo llama pico de desplazamientos y también se lo describe como una colisión colectiva. Esta distribución introduce grandes deformaciones en la red que pueden relajarse cuando los intersticiales retroceden a sus posiciones originales (algunos se recombinan con las vacancias), manifestándose en general con la formación de lazos de dislocaciones cuando los aglomerados de vacancias e intersticiales colapsan en ciertos planos cristalinos.

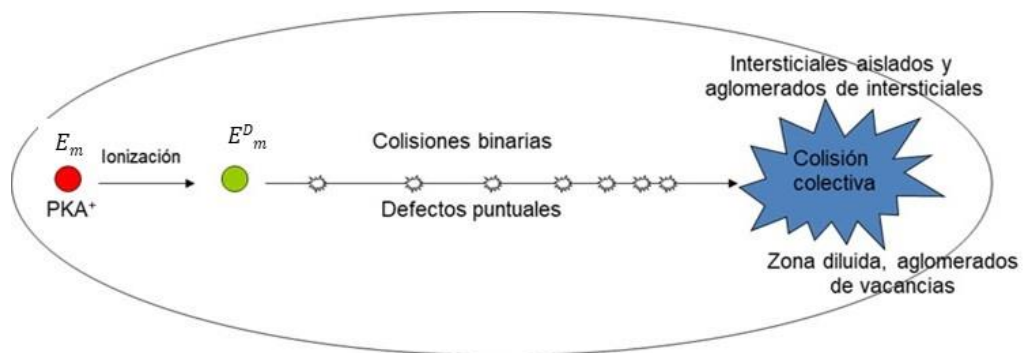


Figura 1.2: Esquema de daño neutrónico

El modelo de Seeger introducirá una modificación al modelo de Brinkman [31]. Tiene en cuenta que, a lo largo de ciertas direcciones cristalinas, se transfiere materia fuera de la cascada de colisiones. Esto ocurre cuando un átomo intersticial se propaga en forma dinámica en las filas más compactas de la red, con poca disipación de energía; a este fenómeno lo llamó crowdion dinámico. Por lo tanto, la red no puede ser restaurada y deja zonas diluidas, desnudas o "zonas de Seeger" que tienen un tamaño típico de  $10\text{\AA}$  (ver Figura 1.3).

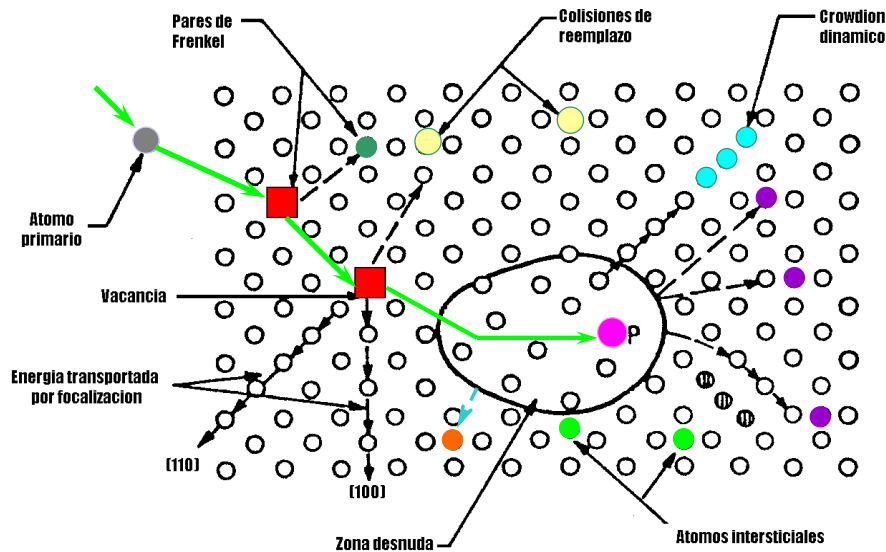


Figura 1.3: Esquema de daño neutrónico según Seeger [32].

El resultado final de una cascada es la presencia de defectos puntuales (intersticiales y vacancias aisladas) y aglomerados de vacancias (zonas diluidas o zonas desnudas) y algunos aglomerados de intersticiales. Esta configuración va modificándose en el tiempo por la migración de defectos y por la superposición de cascadas a medida que prosigue la irradiación.

## 1.2 Endurecimiento por radiación

Al irradiar materiales con partículas que son suficientemente energéticas para crear desplazamientos atómicos, como los neutrones, se inducen alteraciones microestructurales. Estos cambios generan variaciones en las propiedades mecánicas del material irradiado [33].

Cuando la energía del PKA excede la energía umbral de desplazamiento y produce una cascada de colisiones, el resultado es la creación de aglomerados de

defectos junto a defectos puntuales. La estructura cristalina ejerce una significativa influencia sobre la forma en que los defectos se distribuyen [34].

Estos defectos, particularmente los aglomerados de vacancias e intersticiales, representan obstáculos para el movimiento de las dislocaciones, de modo que el endurecimiento por radiación está basado en la interacción de las dislocaciones móviles con esos defectos [33, 35].

En el caso de la irradiación con neutrones, la distribución de los PKA por ellos generados se produce en todo el volumen del material, ya que el neutrón no posee carga y su camino libre medio entre colisiones es de varios centímetros, para un amplio rango de sus energías cinéticas. Se produce entonces una distribución de defectos homogénea, es decir, el daño es en todo el volumen.

Varios aspectos del endurecimiento por radiación fueron estudiados tanto teórica como experimentalmente en las décadas de 1950-60. Una gran cantidad de resultados fue reportada en la literatura ilustrando el incremento en la tensión de fluencia y/ o en la tensión de corte crítica resuelta (TCCR)<sup>4</sup> causada por la radiación neutrónica, en donde se muestran los efectos de la dosis de irradiación (fluencia neutrónica), la temperatura, la presencia de aleantes e impurezas, el trabajado en frío, la estructura cristalina, etc. [27,36].

Los primeros experimentos de endurecimiento por radiación fueron realizados por Blewitt y sus colaboradores [37,38]. De los experimentos se obtuvieron suficientes evidencias de que el endurecimiento por radiación no está asociado directamente con

---

<sup>4</sup> La tensión de corte crítica resuelta se define como la componente de la tensión de corte resuelta sobre el plano de deslizamiento en un monocristal.

la presencia de defectos puntuales. Entre ellas podemos mencionar que durante el recocido desde bajas temperaturas la TCCR siempre decrece; si los defectos puntuales fuesen un factor de endurecimiento uno debería esperar en ciertos rangos de temperaturas, alguna modificación importante de la tensión donde ocurre la migración de estos defectos puntuales a sumideros como bordes de grano o dislocaciones, o a la recombinación intersticial-vacancia; esto no ocurre pues el decrecimiento con la temperatura de la TCCR es monótono.

Por otra parte, cuando el endurecimiento se elimina totalmente por recocidos, ocurre unos 200°C por encima del punto más alto donde ocurre la migración de defectos puntuales. Por lo cual se considera que son los aglomerados resultantes de la cascada de colisiones los que originan el endurecimiento.

Sin embargo, los defectos puntuales pueden intervenir de varias maneras en la difusión de aleantes, consiguiendo modificaciones microestructurales como precipitación o dilución de precipitados. Estos cambios microestructurales pueden intervenir también en los procesos de endurecimiento.

Para explicar las observaciones experimentales se propusieron dos mecanismos de endurecimiento. El más conocido fue propuesto por Seeger [27, 39] también conocido como modelo de endurecimiento por barreras dispersas (EBD). En este modelo, las zonas diluidas al final de la cascada, formadas por aglomerados de vacancias, colapsan en planos cristalinos definidos formando lazos de dislocaciones o fallas de apilamiento tetraedrales. Se puede demostrar que cuando un aglomerado tiene un número suficiente de vacancias, un lazo de dislocaciones tiene la menor energía de formación.

Asimismo, si los intersticiales están en condición de agruparse tomarán la configuración de mínima energía en la forma de un disco de un átomo de espesor, situado entre dos planos compactos adyacentes y su límite será una dislocación de borde.

Si los lazos de dislocaciones son suficientemente grandes ( $\geq 20 \text{ \AA}$ ), pueden ser resueltos por microscopía electrónica de transmisión y, además, su tipo (vacancia/intersticial) puede determinarse por técnicas de contraste. Sin embargo, los lazos resultantes del evento de colisión (lazos atérmicos) no suelen tener tamaños visibles por TEM.

En el modelo de Seeger se supone que estos lazos/aglomerados son barreras para el movimiento de las dislocaciones en los planos de deslizamiento y, por lo tanto, son la principal fuente de endurecimiento por radiación. Es un mecanismo idéntico al propuesto por Orowan para el endurecimiento debido a precipitados y a partículas dispersas [40] (ver Apéndice 2).

El otro modelo fue desarrollado considerando la formación de “nubes de defectos” a lo largo de las líneas de dislocaciones preexistentes (antes de la irradiación). Estas dislocaciones no pueden actuar como fuentes de nuevas dislocaciones, o sea, la deformación plástica no puede iniciarse hasta que ellas se liberen de la nube de defectos [41]. La tensión necesaria para destrabarlas de modo que puedan actuar como fuentes, determina la tensión de fluencia del material irradiado. Este mecanismo es conocido como endurecimiento de fuente (EF) [27].

En este trabajo se tendrá en cuenta la evolución de fases y precipitados presentes en las aleaciones estudiadas dado que está estrechamente vinculada con los defectos creados durante la irradiación. La relación entre los aleantes y los

defectos puntuales modifica la cinética de su difusión, formando nuevas fases por enriquecimiento o depleción; un ejemplo de ello es el precipitado de una segunda fase, muy común en las aleaciones de Zr-Nb conocido como  $Zr(Nb, Fe)_2$ . Numerosos estudios han mostrado que el comportamiento de la precipitación bajo irradiación puede influenciar fuertemente la evolución microestructural, generando la modificación de las propiedades mecánicas [34].

A continuación, se muestran algunos ejemplos de curvas de tracción de aleaciones de Zr policristalinos. En la figura 1.4 se observan las curvas de tracción de material policristalino de Zircaloy-2 irradiado a 70°C y ensayado a 170°C. Es muy notoria la pérdida de ductilidad del material irradiado y el incremento de la tensión de fluencia.

Se observa que estos materiales irradiados y ensayados a 170°C exhiben caídas de tensión (yield drop) luego del pico de fluencia, a fluencias neutrónicas mayores a  $4 \times 10^{25} \text{ n m}^{-2}$ . En estos casos, la deformación ocurre de una forma inhomogénea, formando canales ubicados en regiones localizadas. Esto se conoce como canalización de dislocaciones en ciertos planos cristalinos en donde los defectos son “cortados” por las dislocaciones móviles y resultando una disminución de la tensión [42].

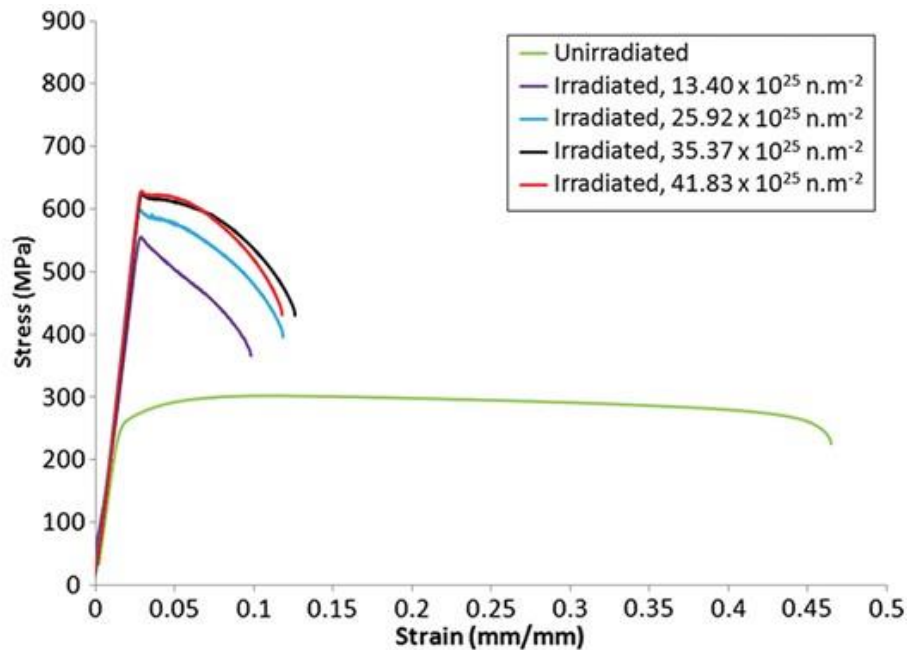


Figura 1.4 Curvas típicas de tensión-deformación realizadas a 170°C de Zircaloy-2 irradiado y sin irradiar [42]

En todos los casos se observa un incremento en la tensión de fluencia, una disminución de la ductilidad y un decremento del ritmo de endurecimiento.

Al medir la tensión de fluencia se perturba el estado metalúrgico del material; por otra parte, existen defectos previos a la irradiación que pueden influir en la interpretación de las tensiones medidas luego de irradiar. Además, más allá de cierta fluencia, la densidad de aglomerados de defectos no crece proporcionalmente con la irradiación y, lo que es más importante, estos aglomerados no son estables frente a la deformación. Todo este conjunto de observaciones muestra que es muy difícil interpretar el mecanismo de endurecimiento de un cristal por acción de la radiación [27].

Uno de los factores a tener en cuenta al analizar el endurecimiento de materiales de uso común en reactores, es el efecto de la irradiación sobre la

redistribución de solutos sustitucionales. La presencia de aleantes en solución sólida o en forma de precipitados puede modificar la interacción dislocación-defectos, provocando una alteración en la dependencia con la dosis neutrónica. Este es el caso de los hidruros y los precipitados de segunda fase que están siempre presentes en aleaciones de circonio [43-46].

### **1.3 Aleaciones de Circonio**

El interés que existe en las aleaciones de circonio ganó impulso hacia finales de 1940 por su capacidad para ser utilizados como materiales estructurales en la industria nuclear, continuando su desarrollo hasta la actualidad.

En las aleaciones basadas en Zr, el agregarle diferentes aleantes afecta la temperatura de transición alotrópica de la fase  $\alpha$  a la fase  $\beta$ . Algunos de estos aleantes estabilizan la fase  $\alpha$  elevando esta temperatura. A estos elementos se los conoce como estabilizadores de  $\alpha$ , mientras que otros aleantes disminuyen la temperatura estabilizando la fase  $\beta$  y son conocidos como estabilizadores de  $\beta$ .

En general, las diferentes aleaciones base Zr se han desarrollado con el fin de mejorar las propiedades como por ejemplo la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión. En el caso de la serie de aleaciones de Zr-Nb el agregar Nb limita el ingreso de hidrógeno en los componentes durante el servicio dentro del entorno del reactor.

A continuación, se detallan algunas de las fases cristalográficas que se encuentran en este tipo de aleaciones, haciendo hincapié en aquellas que aparecieron en este trabajo (ver Figura 1.5) [47].

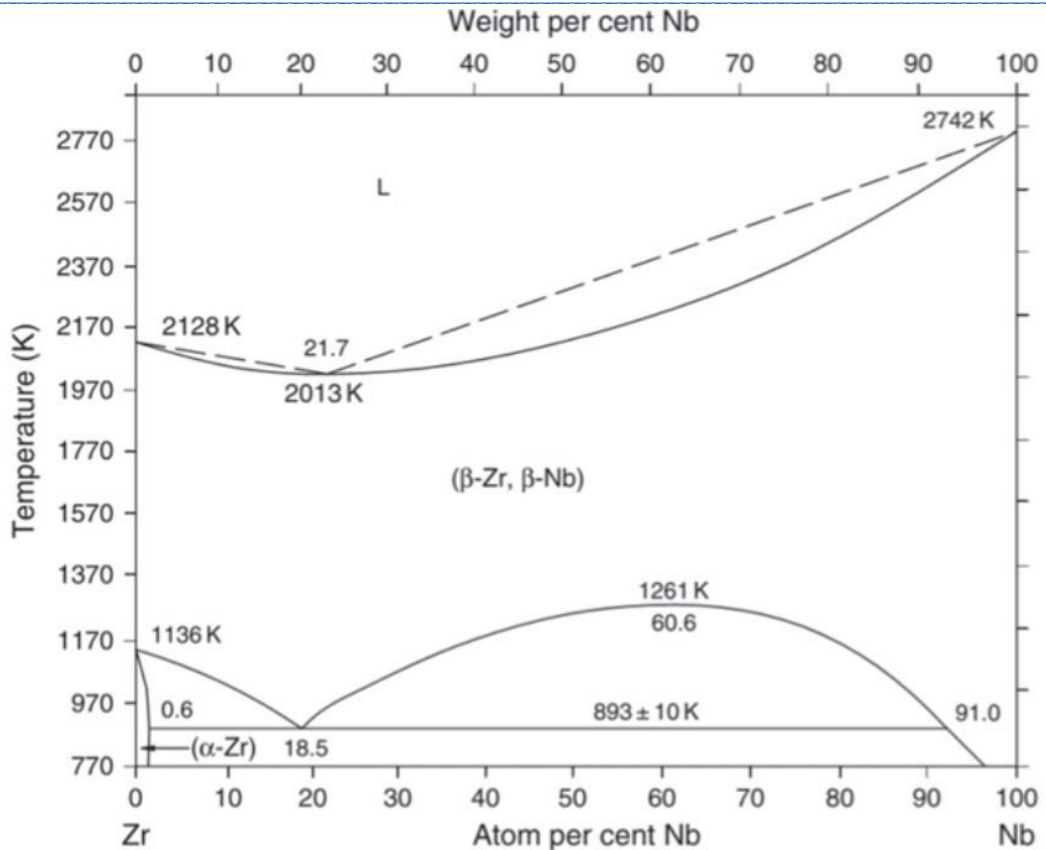


Figura 1.5: Diagrama de fases del sistema Zr-Nb [48].

Fase  $\alpha$ -Zr: Esta fase tiene estructura HCP, grupo espacial  $P6_3/mmc$ , y parámetros de red  $a = 0.323178$  nm y  $c = 0.514831$  nm.

Fase  $\beta$ -Zr: Su estructura cristalina es BCC, grupo espacial  $Im\bar{3}m$  y parámetro de red  $a = 0.3568$  nm.

Fase  $\omega$ -Zr: Es una fase hexagonal metaestable, cuyo grupo espacial  $P6 / mmm$  y parámetros de red  $a = 0.5034$  nm y  $c = 0.3124$  nm.

Fase  $\beta$ -Nb: Su estructura cristalina es BCC y parámetro de red  $a = 0.328$  nm .

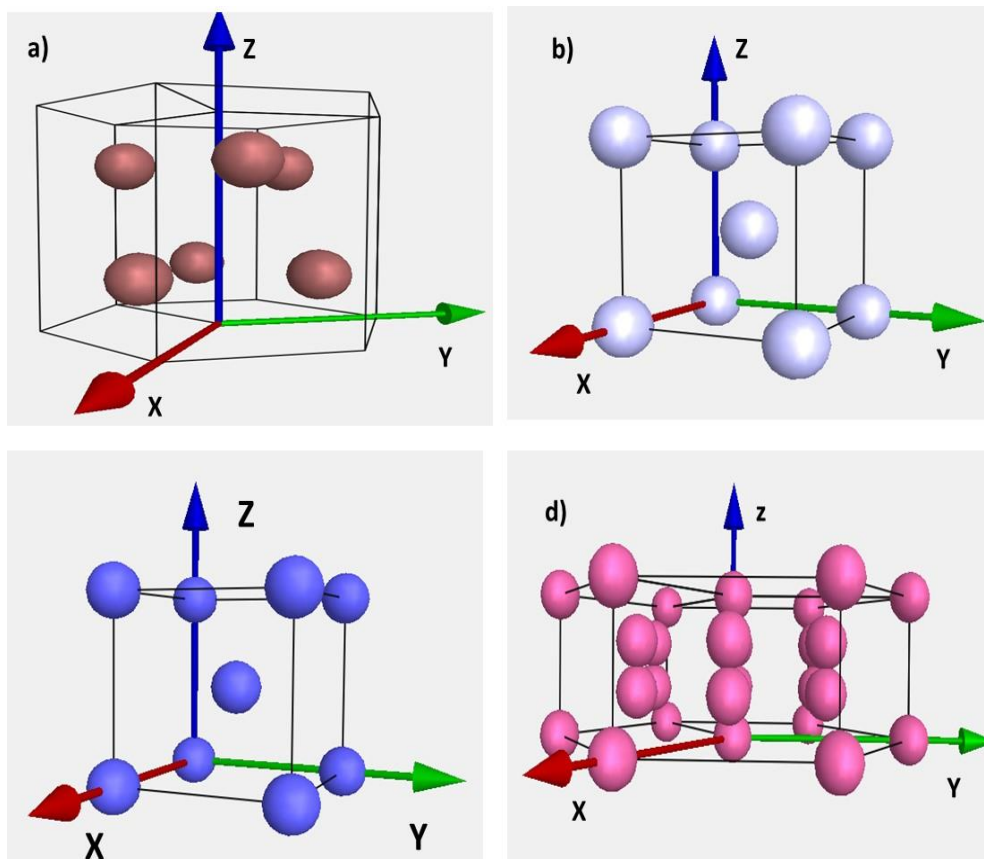


Figura 1.6: a) estructura cristalina de la fase  $\alpha$ -Zr, b) estructura cristalina de la fase  $\beta$ -Zr, c) estructura cristalina de la fase  $\beta$ -Nb, d) estructura cristalina de la fase  $\omega$ -Zr [49]

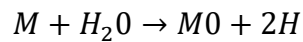
## 1.4 El hidrógeno como factor de fragilización

En su estado natural, el hidrógeno se presenta como una molécula gaseosa diatómica ( $H_2$ ). En su forma molecular, es muy grande para difundir intersticialmente en los metales. Se necesita algún mecanismo para generar hidrógeno monoatómico para que pueda ingresar al sólido.

En los reactores nucleares, muchos componentes metálicos están en contacto con el agua, ya sea liviana o pesada, usada como refrigerante o como moderador de la energía neutrónica.

Hay dos mecanismos conocidos que pueden producirse; el primero de ellos es electroquímico y el segundo es de adsorción química.

El mecanismo electroquímico es parte de una reacción catódica entre el metal y el agua, y toma la siguiente forma:



donde  $M$  simboliza a un metal; de esta manera el hidrógeno permanece dentro del metal en solución sólida.

El mecanismo de adsorción química para la disociación del hidrógeno consiste en que, al aproximarse una molécula de hidrógeno a la superficie del metal, las fuerzas débiles de Van der Waals comienzan a actuar sobre ella acercándola. Como la energía de adsorción química de los metales varía entre 500 y 600 kJ mol<sup>-1</sup>, dependiendo del metal implicado, excede a la energía de disociación de la molécula de hidrógeno que es de 432 kJ mol<sup>-1</sup>, ésta se disociará en 2 átomos individuales que serán atraídos hacia la superficie por la fuerza de adsorción química.

Mientras está como soluto intersticial, el hidrógeno permanece en la forma monoatómica y es relativamente móvil, aún a temperatura ambiente. Sin embargo, en un metal con defectos, las deformaciones en la red por la presencia de éstos, actúan como trampas para los átomos de hidrógeno. Así atrapados son relativamente inmóviles. Si el defecto es una vacancia, la presencia de un único átomo de hidrógeno minimizará la deformación y entonces se convierte en un soluto sustitucional. Si el defecto, en cambio, es una línea de dislocación puede acumularse una cadena de hidrógenos aumentando así la tensión necesaria para moverla. Pero si dos átomos adyacentes se recombinan para formar una molécula de hidrógeno, la dislocación

quedará anclada en ese punto, la ductilidad del material se verá reducida y la probabilidad de fractura frágil se verá incrementada.

Cuando se supera la solubilidad límite en el metal, el hidrógeno puede formar fases M+H, o vincularse con otros solutos para formar una nueva fase. En el caso del Zr la fase  $ZrH_2$  es llamada hidruro de Zr [50, 51].

Los hidruros son fases del sistema metal-hidrógeno que aparecen cuando la temperatura desciende según la concentración de hidrógeno en solución (ver un ejemplo en la Figura 1.7).

La distribución aleatoria de átomos en solución sólida se transforma en una estructura ordenada precipitada en distintas direcciones del metal base cambiando su estructura.

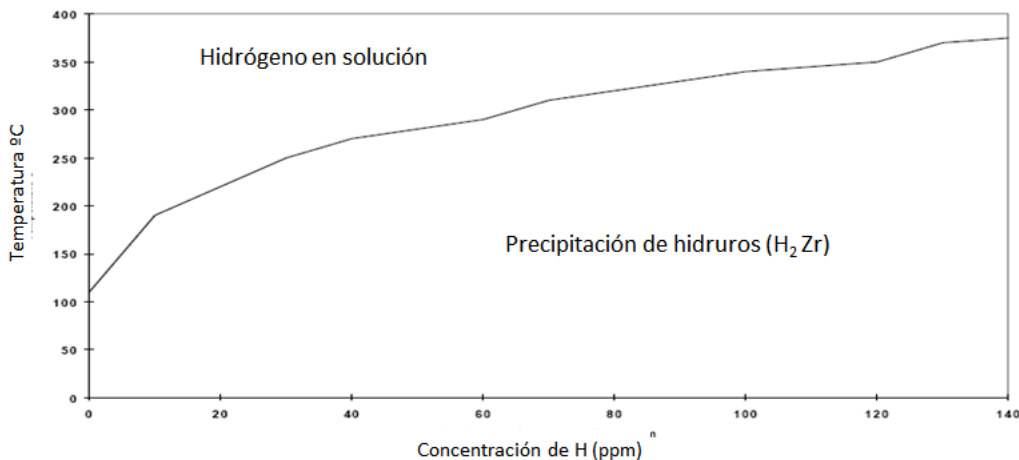


Figura 1.7: Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de H en Zr-2.5%pNb [52]

En la actualidad se considera que hay 4 fases de hidruros conocidos en el sistema Zr-H [51, 53]. En la Figura 1.8 se muestra el diagrama de equilibrio Zr-H. Es del tipo eutectoide y está compuesto por las siguientes fases:

Fase  $\alpha$ -Zr: Esta fase tiene estructura HCP, grupo espacial  $P6_3/mmc$ , y parámetros de red  $a= 0.323178$  nm y  $c= 0.514831$  nm. El hidrógeno se encuentra en solución sólida, localizándose en sitios intersticiales en forma aleatoria. La máxima solubilidad se observa a 5.9% atómico.

Fase  $\beta$ -Zr: Su estructura cristalina es BCC, grupo espacial  $Im\bar{3}m$  y parámetro de red  $a= 0.3568$  nm, también se halla H en solución sólida, localizándose en los intersticios en forma aleatoria. Sufre una descomposición eutectoide a 550° C con una concentración de 37.5% atómico.

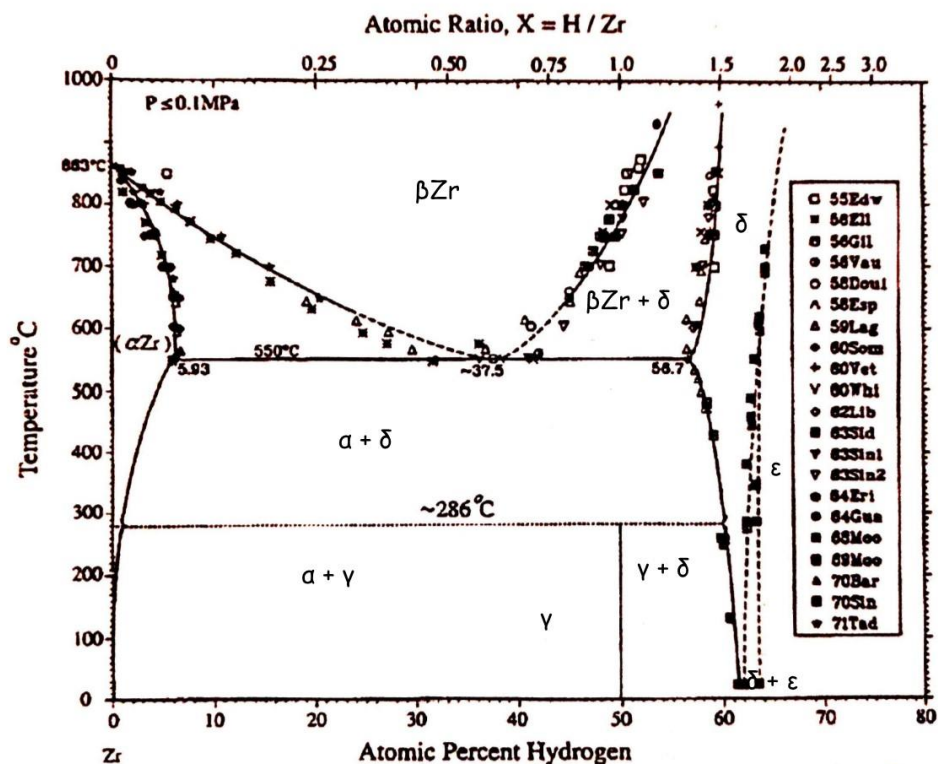


Figura 1.8 Diagrama de fases del sistema Zr-H [54].

Fase  $\delta$ : Posee una estructura FCC, grupo espacial Fm3m, y parámetro de red  $a = 0.4779$  nm. Es muy común hallarla en las aleaciones de circonio, también se observa un mayor comportamiento frágil en esta etapa, y está considerada como una fase estable (ver Figura 1.9 a)).

Fase  $\varepsilon$ : Es una estructura FCT, grupo espacial I4/mmm, con parámetros de red  $a = 0.3495$  nm y  $c = 0.4463$  nm. Es estable a altas concentraciones y la tetragonalidad de la celda aumenta con el incremento de la concentración de hidrógeno (ver Figura 1.9 b)).

Fase  $\gamma$ : Tiene una estructura cristalina FCT, grupo espacial P42/n, con parámetros de red  $a = 0.4586$  nm y  $c = 0.4948$  nm y es una fase metaestable (ver Figura 1.9 c)).

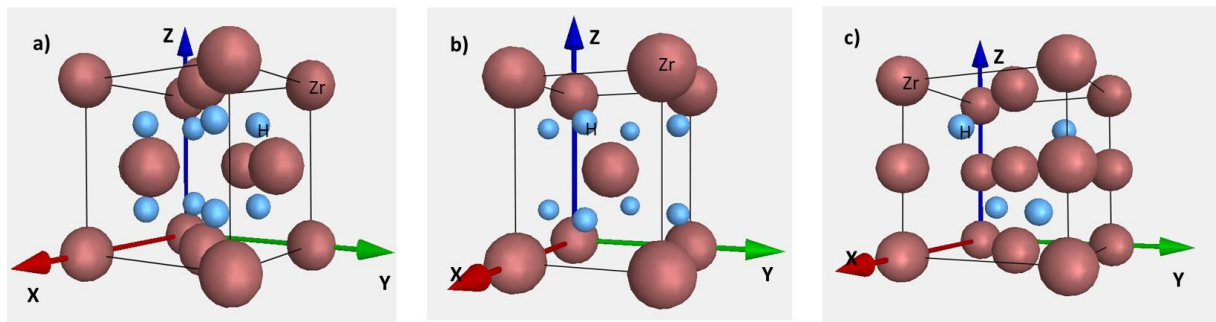


Figura 1.9 a) estructura cristalina del hidruro  $\delta$ , b) estructura cristalina del hidruro  $\varepsilon$ , c) estructura cristalina del hidruro  $\gamma$  [49]

Desde la década de 1950 se estudian los hidruros en Zr y fueron identificados como hidruros  $\gamma$ ,  $\varepsilon$  y  $\delta$ . Carpenter (1978) en su estudio del proceso de transformación del hidruro  $\gamma$  hacia un hidruro más estable como el hidruro  $\delta$ , asumió la formación de agregados metaestables de Zr-H que tenían la misma estructura cristalina que la matriz  $\alpha$ -Zr y que dichas estructuras cristalinas tenían átomos de H ubicados en los

sitios intersticiales de la celda. Es recién con Zhao y colaboradores (2008) donde se determinó la estructura cristalina y los parámetros de red de un nuevo hidruro conocido como hidruro  $\zeta$  (zeta) y su composición (ver Figura 1.10). Al ser estudios tan recientes, no se encuentran incorporados al diagrama de equilibrio de fase Zr-H [55].

Fase  $\zeta$ : Fue caracterizada por Zhao y colaboradores (2008) en Zircaloy-4. Tiene una estructura HCP/trigonal, grupo espacial P3m1, con parámetros de red  $a= 0.33$  nm y  $c= 1.029$  nm y es considerada una fase metaestable. La red directa del hidruro es hexagonal y es dos veces más grande a lo largo del eje c que el parámetro de red de la celda hexagonal  $\alpha$ -Zr [55, 56].

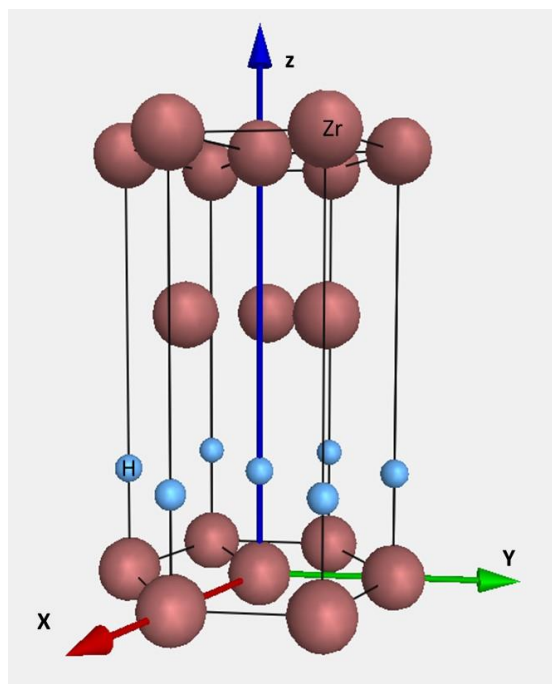


Figura 1.10: Estructura cristalina del hidruro  $\zeta$  [49]

Zhao [55, 56] estudió patrones de microdifracción de precesión electrónica para caracterizar este hidruro. Estos patrones se realizaron en ejes de zona típicos alrededor del eje de zona  $[0\ 0\ 1]$  de la matriz  $\alpha$ Zr. En ellos aparecen puntos extras

que no se relacionan con ninguna de las fases conocidas  $\gamma$ ,  $\epsilon$  y  $\delta$  (Ver figura 1.11). Se definió entonces ésta como la fase  $\zeta$ .

A su vez, este hidruro presenta, según las observaciones realizadas por TEM, un campo de deformación elástica caracterizada por un halo de líneas de contraste alrededor de estos hidruros en forma de agujas. Este hecho probablemente significa que la energía de deformación elástica concentrada alrededor de los hidruros  $\zeta$  se ha relajado parcial o totalmente por la deformación plástica de la matriz. Por lo tanto, una tensión externa puede interactuar fuertemente con la tensión elástica local alrededor de estos hidruros con una posible reorientación de los mismos [56].

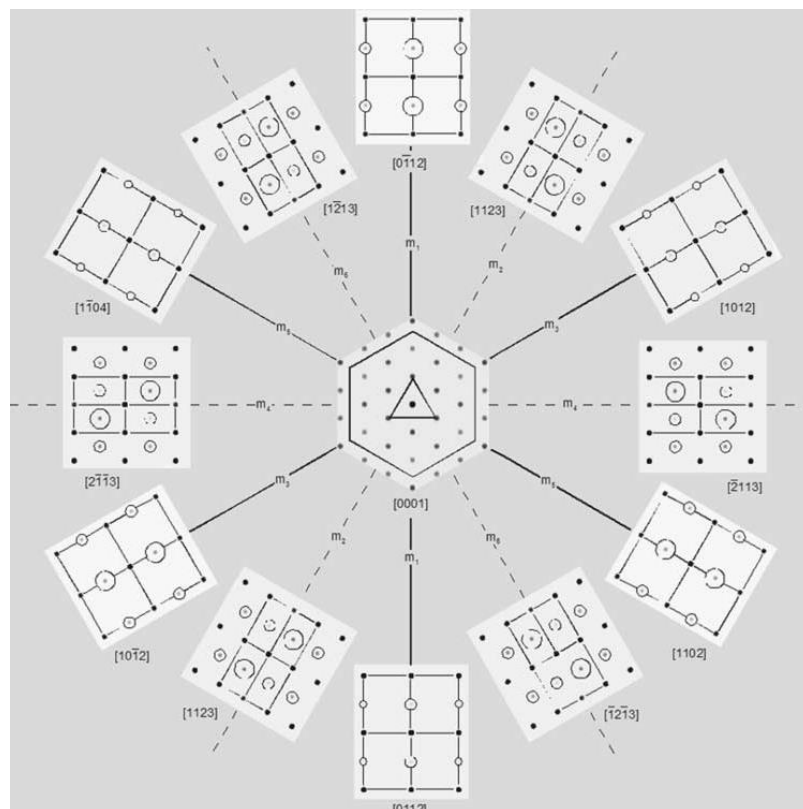


Figura 1.11: Patrones de micro difracción simulando los ejes de zona alrededor de  $[00.1]$  de la matriz  $\alpha$ -Zr. Obsérvese la presencia de los puntos extra (difracción encerrada en círculos) que indica una simetría trigonal correspondientes al hidruro  $\zeta$  [55].

En las últimas décadas se han realizado estudios sobre los efectos del hidrógeno en las aleaciones base Zr, como Zircaloy-2 y Zircaloy-4. Sin embargo, no se han realizado estudios detallados de las propiedades mecánicas y microestructurales de las aleaciones Zr-Nb, especialmente a bajas concentraciones de hidrógeno y bajo irradiación de neutrones a baja temperatura [23].

En este trabajo se analizó la vinculación defectos-hidruros a través del estudio de la tensión de fluencia en el material hidrurado e irradiado y su evolución microestructural a través de técnicas de microscopía electrónica. Se estudió en particular la aleación Zr-1%pNb, una de las posibles aleaciones propuestas para reemplazar otras aleaciones de Zr, y se hizo un estudio comparativo con Zr-2.5%pNb, una aleación ya usada en los tubos de presión de Centrales Nucleares tipo CANDU.

En ambos casos se analizó el efecto de la nueva fase  $\zeta$  en el proceso de endurecimiento por radiación.

## **1.5 Comportamiento de los elementos aleantes bajo irradiación**

La irradiación con partículas suficientemente energéticas para crear desplazamientos atómicos, como los neutrones, induce alteraciones microestructurales importantes, que generan cambios en las propiedades físicas y mecánicas del material irradiado [34].

La presencia de aleantes afecta el modo en que el daño por radiación evoluciona con el tiempo [45]. Esto puede generar la precipitación de fases nuevas debido al enriquecimiento local, porque los aleantes segregan hacia los sumideros, o

la depleción de los ya existentes por la migración de sus componentes. Todo ello genera cambios en las propiedades mecánicas.

Hay tres formas de precipitación asociada con el proceso de segregación de aleantes inestables inducida por la radiación [57, 58]:

- ✓ Fases inestables que se forman debido a la segregación de aleantes inducida por la radiación
- ✓ Formación acelerada de precipitados debida a la radiación que son térmicamente estables después de que se han formado.
- ✓ Modificación de la composición química de los precipitados

Las aleaciones Zr-Nb (Zr-1%pNb y Zr-2.5%pNb), dependiendo de la composición de la aleación y el historial termomecánico, presentan distintas fases; las más comunes son:  $\alpha$ Zr,  $\beta$ Zr,  $\beta$ Nb y las fases ternarias Zr-Nb-Fe que a menudo son designadas como  $Zr(Nb, Fe)_2$ ,  $(Zr, Nb)_3Fe$  o  $(Zr, Nb)_2Fe$  [17].

Bajo irradiación se observa que la microestructura de las aleaciones no es estable y se observa una alta densidad de precipitados ricos en Nb de pocos nanómetros; han sido observados en aleaciones tipo Zr-1%pNb tales como M5 (Zr-1%pNb-0.05%pFe) y E110 (Zr-1% pNb-0.01%pFe), como así también en Zr-2.5%pNb [59]. Estos precipitados ricos en  $\beta$ Nb, tienen una estructura cristalina BCC y parámetro de red  $a=0.328$  nm [43].

Bajo irradiación estos precipitados influyen tanto en el control de la corrosión acuosa como en otros fenómenos como el crecimiento (deformación sin cambio de volumen), dado que afecta la densidad de lazos de dislocaciones limitando su

crecimiento desde una etapa muy temprana [10], aunque también es posible que el Nb en la matriz tenga un efecto directo sobre la fijación de los lazos [21].

Las fases intermetálicas de Zr-Nb-Fe fueron caracterizadas en sus comienzos en la URSS (actualmente Rusia), donde la primera fase identificada tuvo una composición aproximada de  $Zr_{52}Nb_{10}Fe_{38}$  (at. %) [17] (ver Figura 1.12). Una amplia gama de composiciones de fases ternarias de este tipo de precipitados ha sido reportada desde entonces.

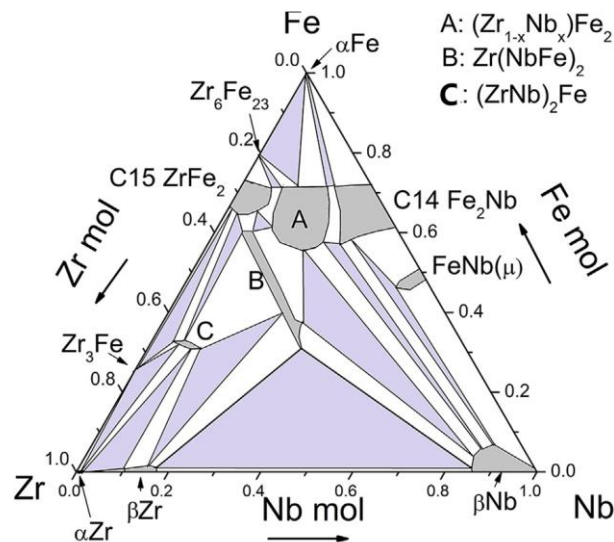


Figura 1.12: Diagrama de fase ternario del sistema Zr-Nb-Fe a 700°C [61]

Si bien originariamente era una impureza y en las nuevas aleaciones es un soluto, se descubrió que el Fe es un elemento importante para mejorar el rendimiento de las aleaciones que contienen Nb. Existen varias fases binarias o ternarias que pueden existir en las aleaciones Zr-Nb-Fe, dependiendo de la composición de la aleación y del historial termomecánico [60].

Las estructuras cristalinas más comunes que se han hallado en estos precipitados ternarios son la hexagonal, donde un ejemplo es el precipitado Zr (Nb, Fe)<sub>2</sub>, y la estructura cúbica cuyo ejemplo es el precipitado (Zr, Nb)<sub>2</sub> Fe.

- *Precipitados Zr-Nb-Fe de estructura cristalina hexagonal.*

Esta fase tiene una estructura cristalina Mg-Zn<sub>2</sub> conocida como fase de Laves C14. Esta fase de Laves tiene una estequiometría AB<sub>2</sub> estricta. Sin embargo, al rango de composiciones de este precipitado de Zr-Fe de fase hexagonal se le conoce un amplio rango de composiciones [17]. Sus parámetros de red son  $a = 0.5336\text{nm}$  y  $c = 0.8654\text{ nm}$  [60] y su grupo espacial es P63/mmc (Ver Figura 1.13).

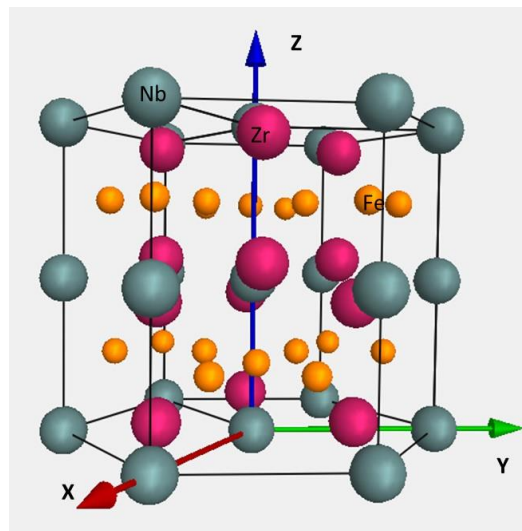


Figura 1.13: Estructura cristalina hexagonal de un precipitado de Zr-Nb-Fe [49].

Bajo irradiación estos precipitados muestran tres modos diferentes de comportamiento. El primer modo es la producción de una amorfización uniforme del precipitado; este fenómeno puede ocurrir de dos formas, una de ellas es irradiando con neutrones a bajas temperaturas [62] y la otra es irradiando con protones a una

temperatura de irradiación más alta y a una tasa de dosis menor que la posibilidad anterior [19]. El segundo modo es una amorfización parcial en la periferia de la partícula (es un evento muy difícil que ocurra) [63]. El tercer modo es una pérdida de Fe y una transformación de la estructura hexagonal a una estructura BCC, como se ha demostrado en la aleación E635 a temperatura de 315°C [64], 330°C a 350°C [65, 66] y en Zirlo (Zr-1%Nb-1% Sn-0.1%Fe) después de la irradiación en un reactor BWR a una temperatura de 280°C a 330°C [67].

La disolución del Fe de la fase secundaria sin amorfización ni transformación se ha observado a una tasa de dosis dos órdenes de magnitud mayor que el caso anterior de irradiación de protones a 350°C [68].

- *Precipitados Zr-Nb-Fe de estructura cristalina cúbica:*

Esta estructura cristalina cúbica es del tipo  $Ti_2Ni$  (FCC) conocida como fase de Laves C15 [69-71]. Su parámetro de red es  $a = 1.2135$  nm y su grupo espacial es  $Fd\bar{3}m$  [61]; es altamente dependiente de la composición de la aleación como de la temperatura de los tratamientos térmicos. Si éstos se realizan por encima de la temperatura monotectoide (aprox. 600 °C), los precipitados serán más ricos en Zr; en cambio, si dichos tratamientos se realizan por debajo de la temperatura monotectoide, serán ricos en Nb (Ver Figura 1.14).

Bajo irradiación de neutrones, estos precipitados retienen el núcleo cristalino y muestran una policristalinidad en la periferia que probablemente sean ricos en Nb [72, 73]. También se ha observado una disminución del contenido de Fe después de la irradiación [73].

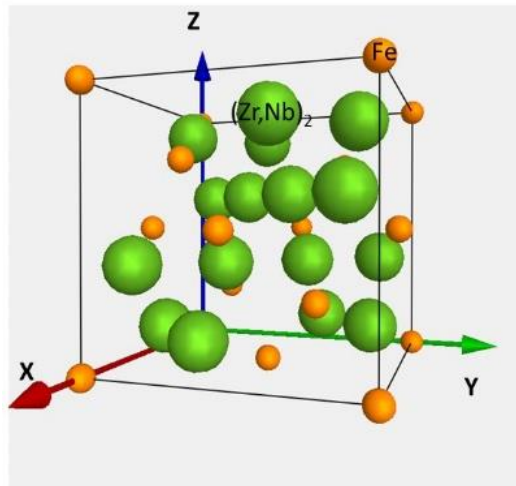


Figura 1.14: Estructura cristalina de una fase de Laves C15 cuya estructura es  $(Zr, Nb)_2Fe$  [49].

Estudiar la estructura cristalina y el comportamiento bajo irradiación de estas fases de precipitación secundaria es esencial para comprender la evolución de estos precipitados a largo plazo en el reactor.

## Capítulo 2- Desarrollo Experimental

Para el estudio del endurecimiento por irradiación se fabricaron probetas de tracción de cada una de las aleaciones de circonio: Zr-1%pNb y Zr-2.5%pNb.

La primera aleación que se estudió fue Zr-1%pNb; las probetas de tracción se dividieron en tres grandes grupos: el primer grupo fueron las probetas del material sin hidrurar ni irradiar, el segundo grupo fueron las del material hidrurado pero no irradiado y, por último, el tercer grupo fueron las probetas hidruradas e irradiadas en el reactor RA-3 a una fluencia neutrónica rápida de  $3.5 \times 10^{23} \text{ n m}^{-2}$  ( $E > 1\text{Mev}$ ) a temperatura ambiente. A las probetas de cada uno de estos grupos se le realizaron ensayos de tracción a 25°C y a 300°C (ver Figura 2.1).

En lo que respecta a la aleación de Zr-2.5%pNb, se subdividió el trabajo en dos grandes partes. En la primera parte se hidruraron probetas con distintas concentraciones de hidrógeno y un grupo de éstas fueron irradiadas en el reactor RA-1 a una fluencia neutrónica rápida de  $1.8 \times 10^{22} \text{ n m}^{-2}$  a temperatura ambiente, realizándoseles luego ensayos de tracción a temperatura ambiente. En la segunda parte, y con el objetivo de realizar estudios comparativos entre ambas aleaciones, se volvió a dividir la cantidad de probetas de Zr-2.5%pNb en los mismos grupos que las de la aleación anterior y se irradiaron conjuntamente con las probetas de Zr-1%pNb en el reactor RA-3 a una fluencia de  $3.5 \times 10^{23} \text{ n m}^{-2}$ . Luego se realizaron los ensayos de tracción a 25°C y a 300°C (ver Figura 2.2).

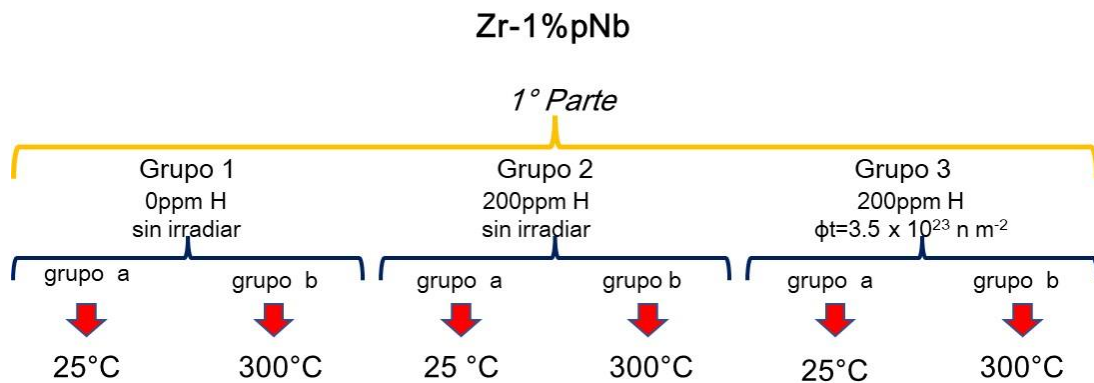


Figura 2.1: Esquema de trabajo para la aleación Zr-1%pNb. Se indica en todos los casos la temperatura a la que se hizo el ensayo de tracción.

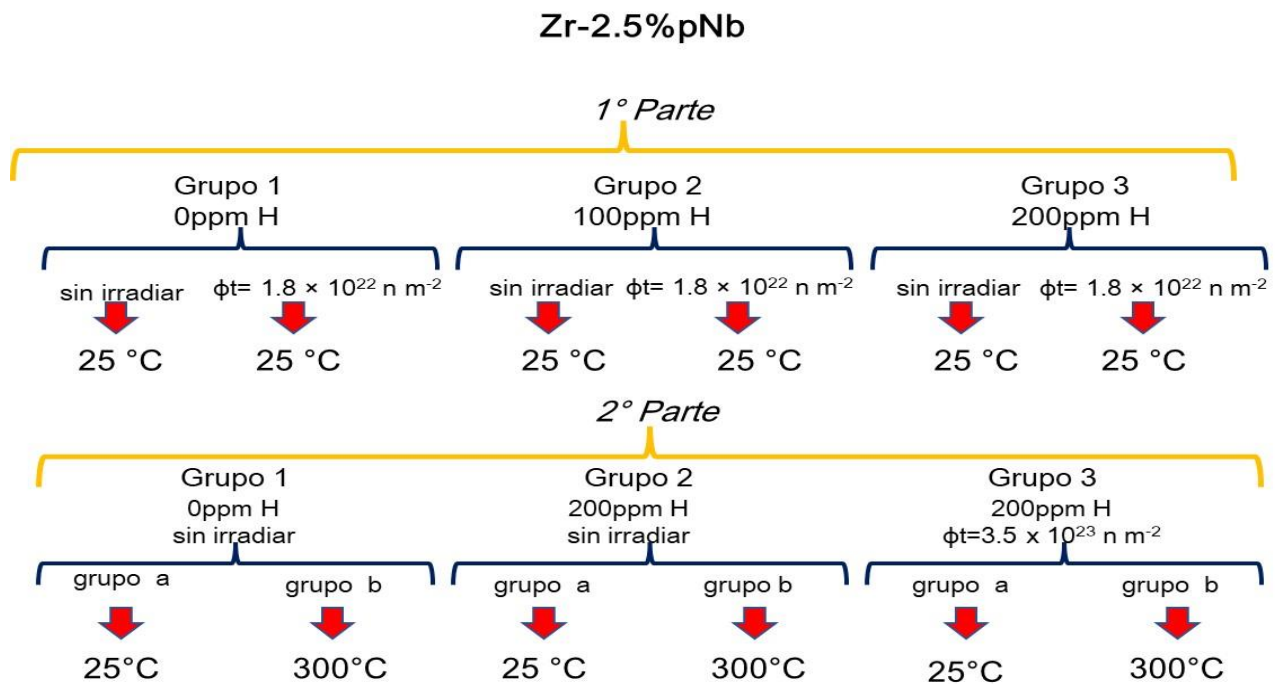


Figura 2.2: Esquema de trabajo para la aleación Zr-2.5%pNb. Se indica en todos los casos la temperatura a la que se hizo el ensayo de tracción.

De las cabezas de cada probeta luego de ensayadas, se obtuvieron muestras para microscopía electrónica de barrido y láminas delgadas para microscopía electrónica de transmisión.

## 2.1 Fabricación de las probetas de tracción

Los materiales para este estudio fueron provistos por la empresa Teledyne Wah Chang Albany (hoy ATI Wachang EEUU), en forma de flejes de 1mm de espesor de ambas aleaciones.

Se fabricaron probetas de tracción a partir de los flejes, luego de ser laminados hasta lograr un espesor de 0,5 mm; las probetas fueron cortadas con una máquina de control numérico (Ver Figura 2.3). Las probetas fueron recocidas en vacío durante 24 h a 450°C con el objetivo de eliminar tensiones residuales.

Su tamaño fue reducido al máximo para minimizar la dosis de actividad luego de la irradiación y para su transporte seguro fuera del reactor para realizar los ensayos de tracción.

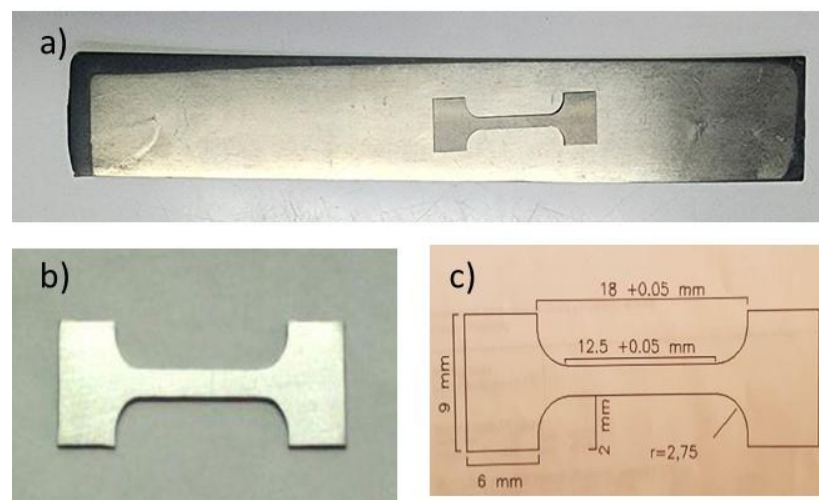


Figura 2.3: a) Fleje y probeta de tracción, b) probeta de tracción, c) esquema (dimensiones en mm).

## **2.2 Proceso de Hidruración**

Se hidruraron varios grupos de probetas de cada aleación. Con el objetivo de retirar la capa de óxido que se forma alrededor de las probetas, de tal manera que al comenzar a hidrurar no impidiera la entrada del hidrógeno, se efectuó un proceso de decapado. La solución que se utilizó para este propósito fue de 50% en volumen de agua destilada, 45% de ácido nítrico y 5% de ácido fluorhídrico.

La hidruración se realizó en un equipo construido para tal fin, que consta de un tubo de volumen conocido en donde se introduce una muestra por vez. Se realizó un recocido para eliminar el hidrógeno que pueda estar disuelto previamente en el material. Para ello se hizo vacío en el tubo hasta llegar a una presión de  $1,6 \cdot 10^{-6}$  Torr ( $213 \mu\text{Pa}$ ), y, manteniendo dicha presión, se introdujo el sistema dentro de un horno a una temperatura de  $800^\circ\text{C}$  durante 30 minutos; de esta manera se garantizó que las probetas contuvieran hidrógeno en cantidades despreciables (ver Figura 2.4 a)).

Una vez realizado esto, se comenzó con el proceso de hidruración propiamente dicho, que se realizó para cada probeta individualmente. Una vez colocada una probeta en el tubo se comenzó haciendo vacío en todo el equipo y se introdujo hidrógeno en un balón, cuyo volumen es de 150 mililitros, hasta alcanzar en el mismo una presión de 5,05 Torr ( $672 \mu\text{Pa}$ ). Luego se bajó la temperatura del horno hasta  $750^\circ\text{C}$  y se dejó estabilizar el sistema durante unos minutos; cuando se alcanzó esta condición, se introdujo el hidrógeno contenido en el balón en todo el sistema, llegando la presión a 2,2 Torr. En un lapso de tiempo de 10 minutos la presión decayó a 1 Torr, es decir, la probeta absorbió hidrógeno. Las presiones y el volumen fueron elegidos para lograr una concentración de hidrógeno de 100 ppm y de 200 ppm en cada probeta. Se estimó el error en menos de 5ppm.

El tiempo necesario para que el hidrógeno ingrese y se distribuya homogéneamente en la probeta se calculó mediante la ecuación de la difusión:

$$D_H = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (5)$$

donde  $D_0 = 7,73 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $Q = 45,33 \text{ KJ mol}^{-1}$  [45]. Sabiendo que la penetración sigue una ley del tipo  $X = (D_H t)^{1/2}$  se obtiene que el tiempo que debe durar la hidruración es de 25 minutos, de modo que el H pueda difundir por todo el material. Luego se retiró la probeta del horno y se dejó enfriar. Este procedimiento se repitió para todas las probetas.

Para asegurar que el hidrógeno se distribuya homogéneamente dentro de cada probeta, se realizó un tratamiento térmico a  $380^\circ\text{C}$  en atmósfera de argón y a una presión de 380 mmHg para todo el conjunto de probetas de cada aleación; el enfriamiento fue dentro del horno (ver Figura 2.4 a) y b)).

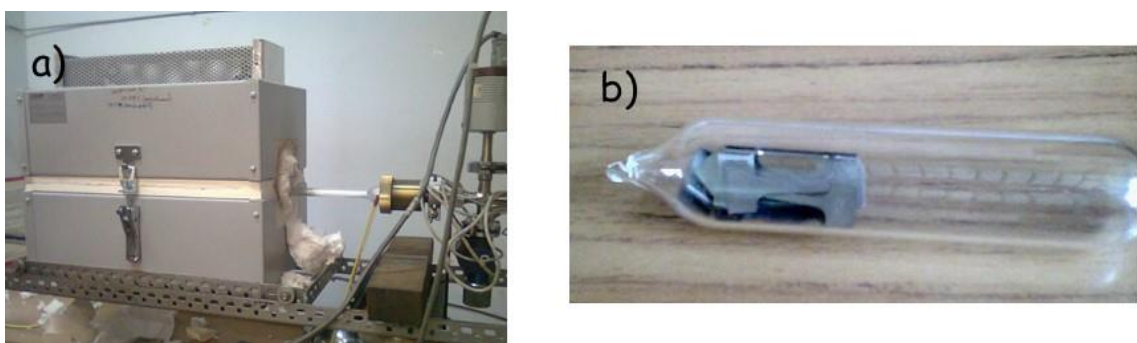


Figura 2.4: a) Equipo para hidrurar, b) muestras encapsuladas para los respectivos tratamientos térmicos de homogeneización posteriores a la hidruración.

## **2.3 Irradiación Neutrónica**

Este tipo de proceso se realiza dentro de un reactor nuclear experimental. Se busca que las probetas reciban una dosis importante de neutrones rápidos de alta energía, ( $\geq 1\text{MeV}$ ), puesto que éstos penetran en el material efectuando un daño importante en la estructura cristalina en forma homogénea. El flujo térmico (de baja energía) en el lugar de la irradiación provoca la activación de la muestra, por fenómenos de absorción y/o captura:  $(n,\alpha)$ ,  $(n,\beta)$  o  $(n,\gamma)$ .

Los reactores nucleares de fisión son instalaciones que producen calor a través de un combustible que, al fisionar, libera partículas y radiación electromagnética con altas energías; la energía cinética de las partículas se frena elevando la temperatura de un medio que transporta ese calor, que puede ser aprovechado como fuente de energía en los reactores llamados de potencia o que se disipa en los reactores experimentales. A los reactores nucleares se los puede esquematizar por medio de un núcleo, (donde está el combustible), un medio refrigerante y un medio moderador. Existen además sistemas de control de las fisiones a través de absorbentes de neutrones que sirven para mantener el nivel de fisiones y/o para detenerlas.

El combustible es un material compuesto por un núcleo pesado que bajo la acción de partículas energéticas puede escindirse, liberando radiaciones y neutrones. Algunos de los neutrones liberados en cada fisión pueden continuar el proceso, produciendo una cadena de fisiones. Teniendo en cuenta las energías de los neutrones que producen la fisión los reactores pueden dividirse en rápidos y térmicos.

Los reactores rápidos son aquellos en donde la reacción en cadena se mantiene con las fisiones producidas por los neutrones llamados de fisión, es decir

aquellos que llevan la energía con la cual son creados (Figura 2.5). La característica esencial de estos reactores es la ausencia de moderador.

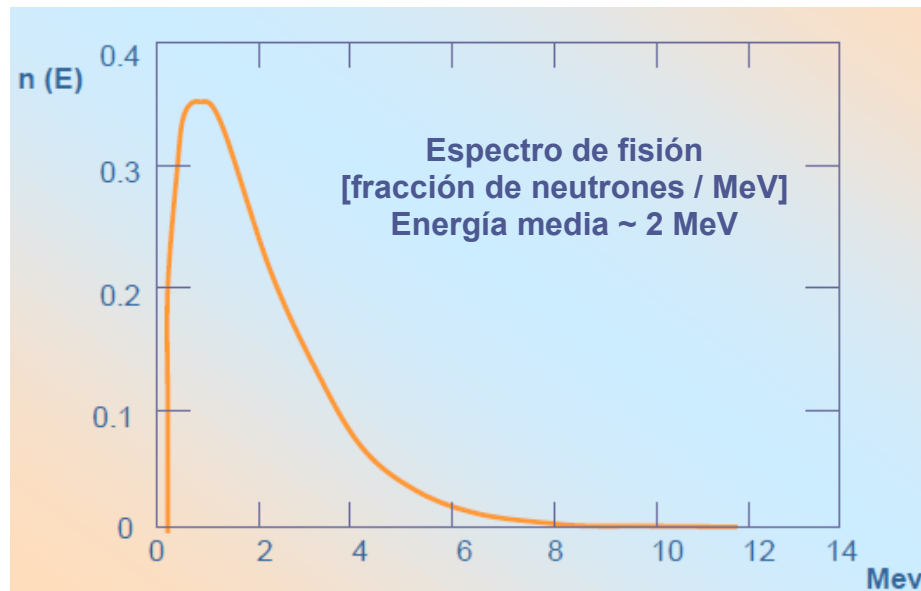


Figura 2.5: Espectro de fisión [74]

Los reactores térmicos, en cambio, poseen un moderador de neutrones, o sea que los neutrones se termalizan, perdiendo su energía cinética por colisiones dentro del moderador. Con este proceso aumenta la sección eficaz, o sea, la probabilidad de fisiónar. En estos casos el combustible puede no tener una alta densidad de material físil [74].

Los reactores térmicos pueden ser de potencia (utilizados fundamentalmente para producir calor) o experimentales, de los cuales hay diferentes tipos que dependen del combustible, del material refrigerante, del moderador...etc. Estos funcionan a bajas temperaturas ( $\leq 100^{\circ}\text{C}$ ). El uso de estos reactores es variado, pero una de las aplicaciones es la irradiación de materiales con neutrones de diferente energía.

### 2.3.1 El reactor RA-1

El reactor RA-1 de la CNEA es un reactor térmico de fisión, el primero construido en el país, y es del tipo piscina. Es un reactor de los llamados experimentales, diseñado originalmente para producción de radioisótopos y para la prueba del comportamiento bajo radiación de distintos materiales.

Consiste de una serie de barras de elementos combustibles sumergidos en un tanque de agua, que actúa como moderador y refrigerante, y con reflectores de grafito en su parte central y exterior. Es controlado con cuatro barras de cadmio, que absorben neutrones. Las barras de control son accionadas eléctricamente y funcionan además como sistema de arranque.

El reactor RA-1 tiene una potencia autorizada de 40 kW térmicos, con un núcleo de uranio enriquecido al 20% con U235, (ver Figura 2.3).

Su *flujo neutrónico rápido promedio*<sup>5</sup> es de  $10^{12}$  neutrones  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ; como es un reactor de bajo flujo tiene la ventaja de poseer menor ruido térmico por lo que es más fácil el control de la temperatura; el producto del flujo neutrónico por el tiempo de irradiación constituye la llamada dosis o fluencia neutrónica. [75].

La profundidad de la pileta es de 2,6 m, y la distancia entre el nivel superior del agua y la altura media de los elementos combustibles es de 2,5 m.

En el centro del núcleo se encuentra la llamada columna térmica central para irradiar muestras que son introducidas y extraídas tanto manualmente como en forma neumática.

---

<sup>5</sup> El flujo neutrónico rápido esta conformado por neutrones cuyas energías están comprendidas entre 10 MeV y algunos centenares de keV.

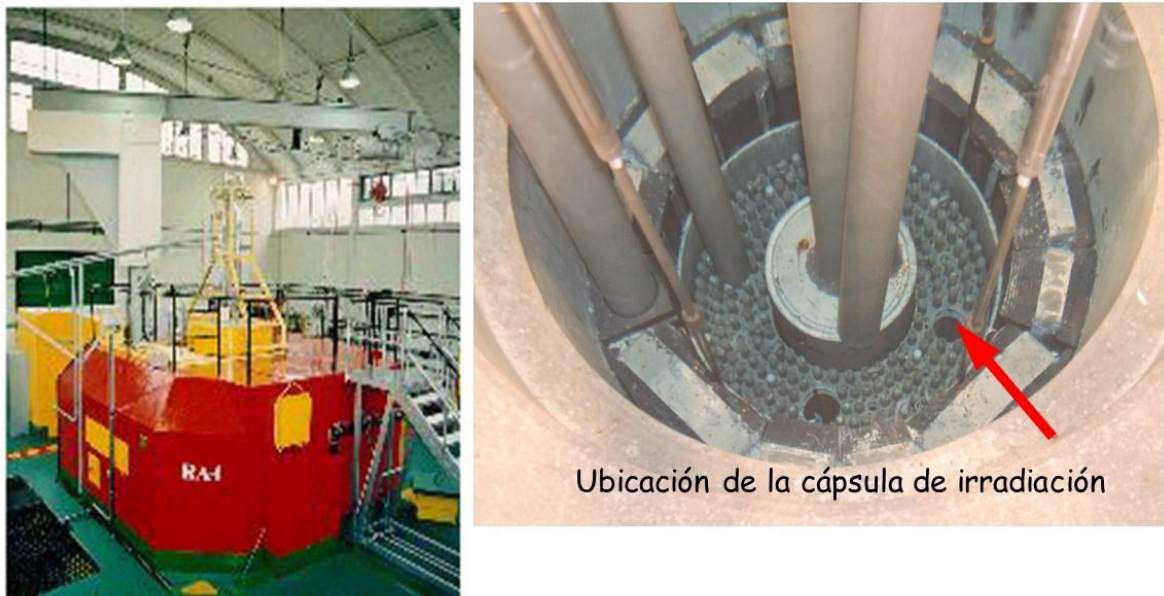


Figura 2.6: Imágenes de RA-1. El lugar donde se realizaron las irradiaciones está marcado en la imagen con una flecha roja [75]

En el caso de las irradiaciones llevadas a cabo para esta tesis se procuró instalar las probetas en este reactor de modo tal que recibieran el máximo flujo de neutrones rápidos posible, para obtener, en tiempos razonables, suficiente daño en los materiales en estudio. Esto se logró en una posición tal, (ver Figura 2.6), que la cápsula en la que se alojaron las probetas estuviera rodeada de elementos combustibles. En este lugar el flujo térmico es ( $\phi_t = (4 \pm 0,3) \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) y el flujo rápido ( $\phi_r = (1 \pm 0,1) \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). La fluencia neutrónica alcanzada ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) en este reactor fue de  $1.8 \times 10^{22} \text{ n m}^{-2}$  equivalente a 0,004 dpa (ver Apéndice 1). El tiempo que duró esta irradiación fue de 9 meses.

### 2.3.2 El reactor RA-3

El reactor RA-3 de la CNEA es un reactor térmico, del tipo tanque abierto, construido en el Centro Atómico Ezeiza. Fue inaugurado formalmente el 20 de diciembre de 1967. Es un reactor de los llamados experimentales para producción de

radioisótopos (por ejemplo, la producción nacional de Mo-99), y para la prueba del comportamiento bajo radiación de distintos materiales. Tiene una potencia autorizada de 10MW, con un núcleo de uranio enriquecido al 20%. Su flujo neutrónico máximo logrado en ciertas posiciones del núcleo es de  $2 \times 10^{14}$  neutrones  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

Los elementos combustibles son del tipo placas MTR sumergidos en un tanque de agua, que actúa como moderador y refrigerante. Es controlado con cuatro barras de plata- indio-cadmio, que absorben neutrones.

Además, como facilidades para irradiar posee 6 cajas de irradiación ubicadas en distintos lugares, ver Figura 2.8, 2 haces de irradiación radiales y una columna térmica [75].

### ***2.3.3 Irradiación de las muestras***

Para poder irradiar las probetas de tracción en los reactores RA-1 y RA-3 se las introdujo en sendos contenedores, de plástico para el RA-1 y de aluminio para el RA-3 (ver Figura 2.7). Los contenedores que se utilizaron en esta tesis son de uso estándar para cada reactor, si bien son muy parecidos en su forma; en el caso del RA-3 se utiliza un contenedor de metal ya que dicho material posee una mayor resistencia a la radiación  $\gamma$ .

El reactor RA-3 tiene asignados lugares específicos para realizar ensayos; de cada una de esas posiciones se conoce el flujo neutrónico rápido y el flujo neutrónico térmico. Para este trabajo se utilizó la posición D6X4 cuyo flujo térmico es ( $\phi_t = (7 \times 10^{13} \pm 2 \times 10^{12}) \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) y posee un flujo rápido ( $\phi_r = (1,6 \times 10^{13} \pm 8,9 \times 10^{11}) \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ).

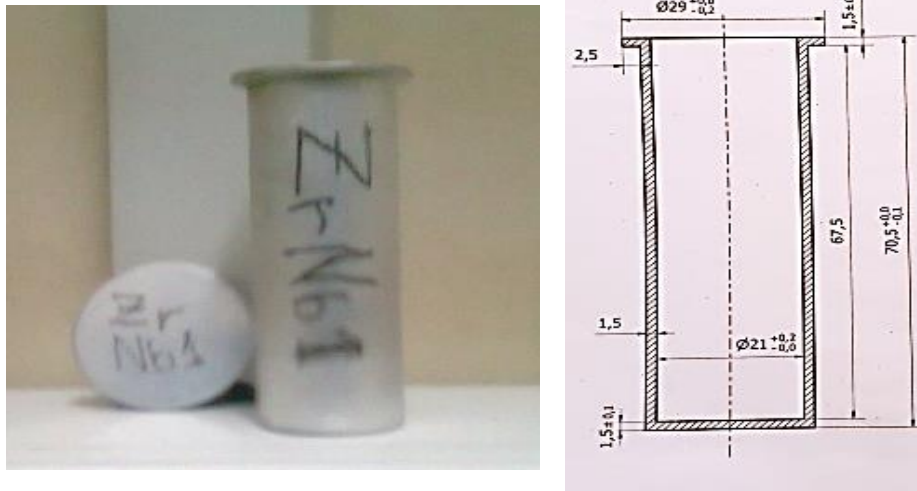


Figura 2.7: Imagen de contenedor de aluminio utilizado en el RA-3 y su respectivo esquema (las unidades utilizadas son mm).

La fluencia neutrónica alcanzada en este reactor fue de  $3,5 \times 10^{23}$  n m<sup>-2</sup> equivalente a 0,08 dpa(ver Figura 2.8). El tiempo que duró esta irradiación fue de 2 meses.

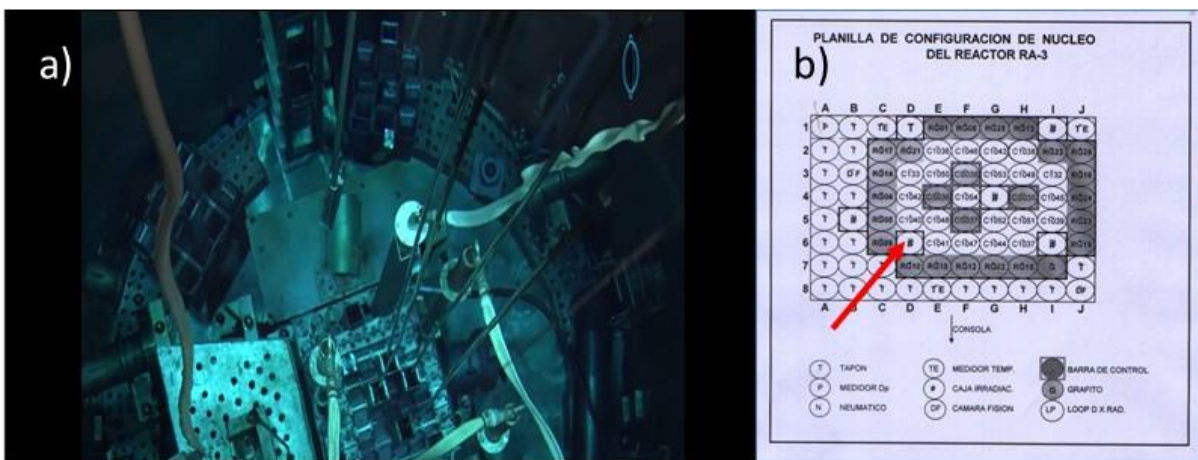
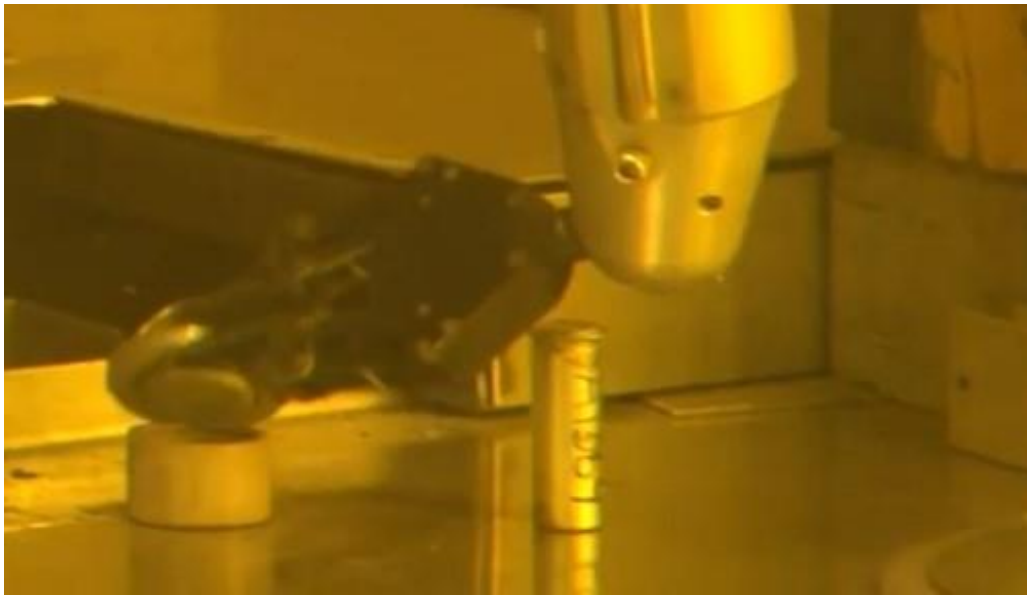


Figura 2.8: a) Imagen del reactor RA-3, b) esquema donde se indica con la flecha roja la posición de irradiación.

En las irradiaciones en ambos reactores los contenedores se suspenden por medio de un hilo graduado por encima del núcleo y son guiados por una polea, hasta la posición elegida. Una vez cumplido el tiempo deseado son retirados del reactor.



*Figura 2.9: Imagen de contenedor en la celda caliente para la manipulación del material activo luego de retirado del RA-3 después de la irradiación.*

Como todo material que se irradia queda activo, es decir, en estado inestable, decayendo a su estado estable con la emisión de partículas y radiación electromagnética, situación que es inevitable, el manejo de muestras irradiadas requiere de la intervención de oficiales de seguridad para la protección radiológica tanto del personal del reactor como de los investigadores.

En ambos casos, las muestras irradiadas fueron retiradas a una celda caliente, a la espera de su decaimiento radiactivo, Figura 2.9.

Para poder trasladar las probetas irradiadas en forma segura al laboratorio de ensayos mecánicos, se debió esperar a que la tasa de dosis fuera de los contenedores fuera menor o igual a  $10 \mu\text{Sv/h}$ . Esto se consiguió después de 3 años en el RA-1 y luego de 4 años en el caso de las muestras irradiadas en el RA-3.

## 2.4 Ensayos de tracción

### 2.4.1 *Máquina de tracción*

Las tracciones se efectuaron en una máquina de ensayos universal marca Instron, modelo 4465 (ver figura 2.10). El sistema de tracción consta de dos mordazas una fija y otra móvil, midiéndose a través de una celda de carga la fuerza aplicada mientras ocurre el desplazamiento de la mordaza móvil. Ésta está unida a un carro que se desplaza a una velocidad constante que puede elegirse según el ensayo deseado. La máquina, además, posee un panel digital que grafica instantáneamente, en un eje el desplazamiento y en el otro eje la carga aplicada.

Tradicionalmente estos ensayos se realizan fijando la mordaza inferior y el carro móvil unido a la mordaza superior. En este trabajo, no se utilizó el sistema convencional, sino que las tracciones se realizaron en forma invertida, o sea se mantuvo fija la mordaza superior que está unida a la celda de carga por una varilla de acero; el carro móvil aplica una carga sobre la mordaza inferior a través de un tubo hueco que hace tope en ella. Al descender el carro se produce la tracción, (ver figura 2.10). Este sistema permite, realizar ensayos "in situ" a distintas temperaturas y bajo distintas atmosferas.

Se diseñaron mordazas especiales que permiten la carga y la descarga en un tiempo mínimo y sin un contacto prolongado, ya que las probetas irradiadas tienen una actividad radiactiva residual, aunque mínima (ver figura 2.11).

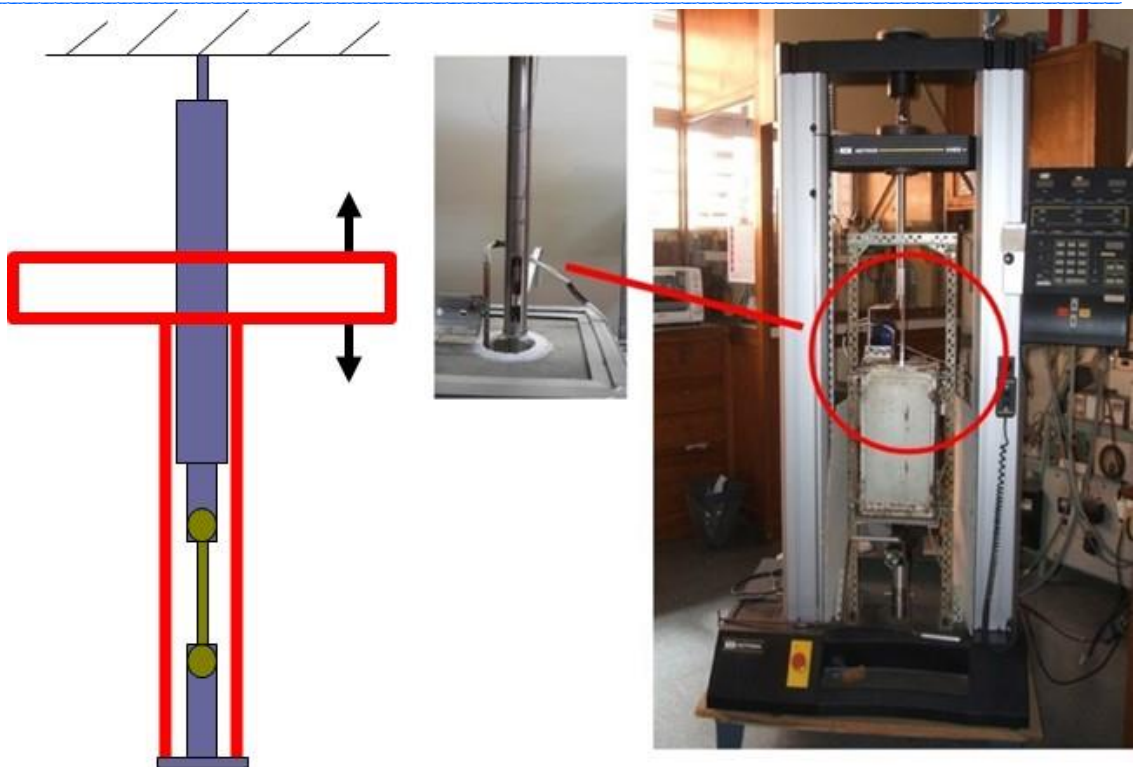


Figura 2.10: Imagen de máquina de tracción (Instron modelo 4465) utilizada en este trabajo y esquema de sistema de tracción inverso.



Figura 2.11 Imagen de las mordazas de carga rápida utilizadas en este trabajo y con una probeta de tracción

### **2.4.2 Tracción de las muestras**

A partir de las curvas de tracción uniaxial realizadas a distintas temperaturas, se obtuvo la tensión de fluencia y se determinaron los cambios de ductilidad en las aleaciones de circonio con diferente contenido de niobio, hidruradas e irradiadas.

Se programó a la máquina de tracción para que el cabezal se moviera con una velocidad constante de  $0.2 \text{ mm min}^{-1}$  en todos los casos. Esto corresponde a una velocidad de deformación de  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Durante la tracción, a través de una PC se adquieren los datos de deformación y fuerza (y, por ende, de tensión).

Todas las muestras fueron traccionadas hasta rotura; de esta manera se obtuvo no solo la tensión de fluencia, sino también la tensión de ruptura y la elongación.

En el caso de las probetas ensayadas a  $300^\circ\text{C}$  se introdujo todo el dispositivo de tracción invertida dentro de un horno, quedando el sistema (mordazas más probeta) en la zona de temperatura constante. Se estabilizó la misma por 45 minutos antes de iniciar cada tracción.

## **2.5 Técnicas de caracterización microestructural**

Para poder estudiar la microestructura de cada una de las aleaciones se utilizaron distintas técnicas de caracterización.

En el estudio de la ciencia de los materiales se utilizan distintos tipos de microscopios. En esta tesis, se hizo uso de la microscopía electrónica de transmisión (TEM), dado que permite caracterizar la microestructura a escalas atómicas

(nanómetros y micrómetros) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) para caracterizar superficies.

Para la observación metalográfica primaria de las probetas se utilizaron los microscopios ópticos OLYMPUS Modelo BX 60M y LEICA Modelo DMI 5000M del Laboratorio de Metalografía de la Gerencia Materiales.



*Figura 2.12: a) microscopio óptico OLYMPUS Modelo BX 60M b) microscopio óptico LEICA Modelo DMI 5000M.*

Los microscopios electrónicos constituyen una de las herramientas más versátiles y eficientes para la caracterización de materiales, permitiendo determinar (en nuestro caso) los cambios inducidos por la radiación, como lazos de dislocaciones y defectos volumétricos.

Un microscopio electrónico consiste básicamente de una fuente de electrones que son acelerados a gran velocidad. Estos electrones interactúan con la muestra, de modo que algunos son retrodifundidos y otros la atraviesan. Dependiendo del tipo de detector es la imagen que se obtiene [76].

En este trabajo se utilizaron los siguientes Microscopios Electrónicos:

***Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental FEI Quanta 200 (2006)***

Este instrumento posee detectores de electrones secundarios y retrodifundidos que provienen de la superficie de las muestras. Tiene la capacidad de operar en modo alto vacío, bajo vacío y ambiente. Su resolución es 3 nm a 30 kV en modo de alto vacío. Además, posee un sistema de microanálisis EDS (EDAX) Apollo (Z=6 a Z= 92). En este trabajo las imágenes obtenidas con este microscopio fueron con el modo conocido como electrones secundarios.



***Microscopio Electrónico de Transmisión Analítico Philips CM 200 –EDAX DX-4 (1997)***

La característica de los microscopios electrónicos de transmisión es que utilizan los electrones que atraviesan la muestra. Estos son deflectados hacia la misma mediante lentes electromagnéticas. Al interactuar con la lámina delgada, algunos de ellos consiguen atravesarla y otros son dispersados. Los primeros continúan su trayectoria atravesando distintas lentes, también electromagnéticas, para finalmente generar las imágenes sobre una pantalla fluoroscópica [75].

Este microscopio posee una resolución punto a punto de 0.25 nm a 200 keV, con lente objetivo Super Twin. El filamento que se utiliza es de LaB<sub>6</sub>.

Además, consta de una cámara Olympus Megaview CCD de 4 megapíxeles

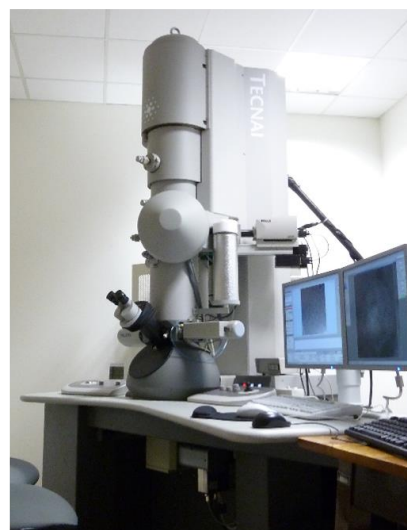
Posee un detector Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) (EDAX DX – 4 con analizador Apollo que permite la detección los elementos químicos presentes entre Z=6 y Z=92). Actualmente es reemplazado por el detector EDAX Octane.



### ***Microscopio Electrónico de Transmisión Fei TEGNAI G20 FEI UT – EDAX Octane SSD***

Este microscopio pertenece al Laboratorio de Microscopia Electrónica de la División Física de Metales del Centro Atómico Bariloche.

Posee una resolución punto a punto en modo TEM de 0.19 nm a 200 keV con una lente objetivo Ultra Twin y en modo STEM, de 0.14 nm. El filamento es: FIELD EMISSION GAN; con



un rango de aumentos en modo TEM de hasta 1.100.000 x y en modo STEM: 9.000.000 x.

Tiene, además un detector EDS (EDAX Apollo) con un detector Silicon Drift.

## ***2.5.1 Preparación de muestras de microscopía***

### ***2.5.1.1 Muestras para metalografía***

Las cabezas de las probetas de tracción se incluyeron en una matriz de acrílico a fin de prepararlas para la microscopía óptica y la de barrido, tanto para el material sin hidrurar como para el hidrurado.

Las cabezas se pulieron mecánicamente con lijas de granulometría 60, 220, 320, 400, 600, 1200 y 2500. Luego se realizó un pulido químico cuya composición fue 50% en volumen de agua destilada, 45% de ácido nítrico y 5% de ácido fluorhídrico. El ataque químico que se realizó para revelar la presencia de hidruros consistió en reemplazar el agua destilada por ácido láctico.

### ***2.5.1.2 Muestras para microscopía de transmisión***

Una vez realizados los ensayos de tracción, con las cabezas de dichas probetas, debidamente identificadas, se prepararon las muestras a ser observadas en el microscopio electrónico de transmisión.

#### **a) Material sin Irradiar**

Se prepararon láminas delgadas para microscopía electrónica de transmisión (TEM) en la dirección paralela a la dirección de tracción. Al no observarse hidruros en dicha dirección, se decidió analizar la dirección oblicua a la dirección de tracción, ya

que no era posible por las dimensiones, analizar la dirección transversal de las mismas. Para ello se diseñó un soporte, conocido como trípode, para pulir oblicuamente (ángulo de 45°) y generar una superficie apta para conseguir una lámina para la observación por TEM, Figura 2.13. Las muestras así orientadas son montadas en un nuevo dispositivo de desbaste donde fueron adelgazadas hasta 0.2 mm de espesor para luego obtener de ellas discos de 3 mm de diámetro. Estos últimos fueron adelgazados y pulidos utilizando técnicas de “doble jet” en un equipo Struers Tenupol 5. El electrolito utilizado fue etanol al 90% y ácido perclórico al 10% a -30°C y 18 V.

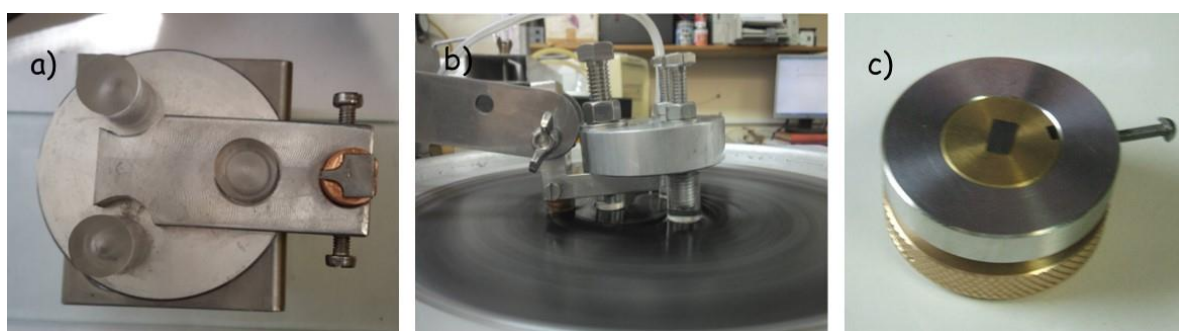


Figura 2.13: a) Dispositivo trípode utilizado para pulir las muestras en ángulo, b) Trípode en pulidora, c) Dispositivo de pulido utilizado en el material sin irradiar

## b) Material Irradiado

Para trabajar con muestras irradiadas es necesario hacerlo bajo estrictas normas de seguridad, aunque la actividad que tengan las muestras sea mínima. Por tal motivo, fue necesario disponer de un lugar seguro para preparar las láminas delgadas.

Se acondicionó una caja de guantes, instalada en el cuarto de ensayos del Grupo Daño por Radiación anexo al reactor RA-1, sellándola para evitar que cualquier

residuo producto del pulido saliera del lugar. Además, se instaló un sistema de corte de electricidad dentro y fuera de la caja de guantes, para que, de ser necesario, se detuviera el trabajo sin poner en riesgo la seguridad de las personas.



*Figura 2.14: Imagen de la caja de guantes utilizada para trabajar con el material irradiado.*

Se diseñó una pulidora mecánica especialmente para este trabajo, pues las dimensiones de la celda dificultaban el pulido de las probetas con una máquina de pulido convencional.

Además, se generó un sistema de circuito cerrado, para filtrar el agua de pulido para poder ser reutilizada. El agua se considera un residuo peligroso por lo que, luego de concluidos los trabajos, se desechó de acuerdo a normas de seguridad pre establecidas [77].



*Figura 2.15: Imagen de pulidora mecánica construida ad-hoc y el sistema de circuito cerrado para reutilizar el agua que se utiliza para pulir*

Las muestras irradiadas se pulieron primero con el trípode anterior para obtener el mismo plano de observación y, finalmente, se las montó en un nuevo dispositivo diseñado especialmente en reemplazo del dispositivo de desbaste que se utilizó en el caso del material sin irradiar. Este nuevo dispositivo (Ver Figura 2.16) se construyó más alto y más ancho que el anterior para posibilitar tomarlo manualmente con varios guantes superpuestos y a mayor distancia de las manos, con el objetivo de dar mayor protección radiológica al operador.



*Figura 2.16: Dispositivo para pulir material irradiado*

Una vez que se llegó al espesor deseado, al igual que el caso anterior, se cortaron discos de 3 mm de diámetro y, utilizando el mismo electropulido se obtuvieron las láminas delgadas del material irradiado.

Cada cabeza de probeta, en promedio, al momento de comenzar el procedimiento de pulido tenía una tasa de dosis al contacto de  $35,1 \mu\text{Sv h}^{-1}$  y se tardó un promedio de 6 h en realizar todo el procedimiento de pulido con cada una de ellas. En ningún caso se alcanzó la dosis máxima permitida en extremidades, que es de 50 mSv por año [77].

## **Capítulo 3- Resultados y Discusión**

En este capítulo se presentan los resultados de este trabajo de tesis.

En la sección 3.1 se introducen los resultados obtenidos con la aleación Zr-1%pNb, ordenándolos en material sin irradiar (hidrurado y sin hidrurar) y en material irradiado e hidrurado. Se presentan primero los resultados de las propiedades mecánicas, y, a continuación, el análisis microestructural en cada caso. Finalmente, al finalizar cada sección se realiza la discusión de los resultados.

En la sección 3.2 se incluyen los resultados correspondientes a la aleación Zr-2.5%pNb; en la primera parte de esta sección se presentan los obtenidos de hidrurar muestras con 100 ppm y 200 ppm sin irradiar, y las irradiadas a una fluencia  $1.8 \times 10^{22}$  n m<sup>-2</sup> (E > 1 MeV). En la segunda parte, se presentan los resultados divididos de manera similar a los de la aleación anterior; al finalizar cada parte se discuten los resultados correspondientes.

Por último, en la sección 3.3 se analizan las similitudes y diferencias entre ambas aleaciones.

### **3.1 Zr-1%pNb**

Se examinó el fleje original del cual parte el estudio de esta aleación. Para analizar la microestructura del material se elaboraron muestras para microscopía óptica, de barrido y de transmisión, como así también se determinó cualitativamente la composición a través de la técnica conocida como EDS.

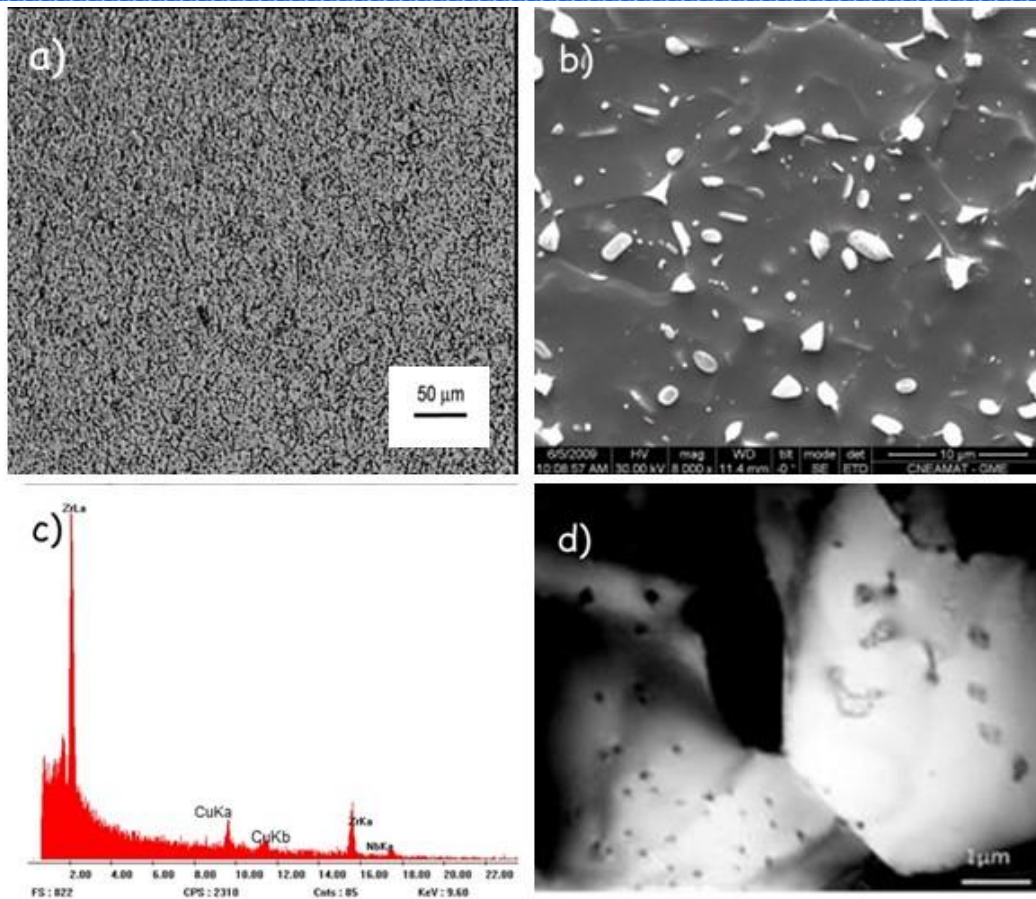


Figura 3.1 a) Micrografía óptica del fleje original, b) Micrografía de barrido del fleje original, c) Composición del fleje original (EDS); se observa la presencia de Cu que corresponde al porta muestras del TEM, d) Imagen de campo claro de microscopía de transmisión del fleje original de la aleación Zr-1%pNb, donde se observa granos de  $\alpha$ -Zr y precipitados de  $\beta$ -Zr.

La composición química de esta aleación fue provista por la empresa Teledyne Wah Chang Albany y puede ser observada en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición química de la matriz de la aleación en unidades de porcentaje en peso (%p) dada cuantitativamente por el fabricante de la aleación.

Zr-1%pNb	Nb	C	Fe	O	Cr
Composición Nominal (%p)	1.0	0.0014	0.05	0.084	0.0074

Luego de laminar el fleje al 50% se cortaron las probetas de tracción y se efectuó un primer tratamiento térmico durante 24h a 450°C y se volvió a estudiar la microestructura por microscopía óptica y de barrido. Este tratamiento térmico se realizó con el objetivo de liberar tensiones residuales producto del trabajado mecánico que se llevó a cabo.

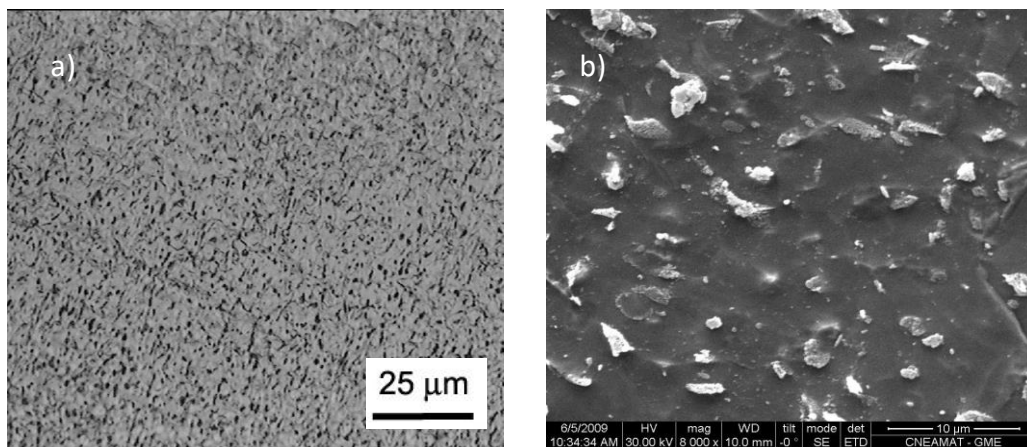


Figura 3.2: Imágenes de la aleación Zr-1%pNb después de laminado y realizado el primer tratamiento térmico a) Micrografía óptica, b) Micrografía de barrido donde se observa la presencia de las fases  $\alpha$ -Zr y  $\beta$ -Zr.

En este tipo de sistemas de dos fases, la fase  $\beta$ -Zr (20%pNb) precipita encima de los 610 °C y la fase  $\beta$ -Nb (80%pNb) por debajo de esa temperatura [78]. Como esta aleación contiene una concentración de Nb por encima de su límite de solubilidad (60%at) a temperatura ambiente, fue necesario llevar a cabo tratamientos térmicos por debajo de los 610°C. De esta manera se procuró que una parte de los precipitados originales de  $\beta$ -Zr se transformen en  $\beta$ -Nb enriquecido [78,79]. Se conoce que para tener una buena resistencia mecánica junto a una buena resistencia a la corrosión (mejorar la performance de estas propiedades es de sumo interés), la presencia de  $\beta$ -

Nb es importante. Por tal motivo se eligió la temperatura de 450°C para el primer tratamiento térmico.

En las figuras 3.3 y 3.4 se muestra la microestructura obtenida a través del análisis de microscopía electrónica de transmisión después del primer tratamiento térmico realizado y el análisis de la composición cualitativa de los precipitados a través de la técnica de EDS. Se advierte una microestructura de dos fases, observándose la presencia incipiente de precipitados que se ubican en borde de grano con Nb (Figura 3.4).

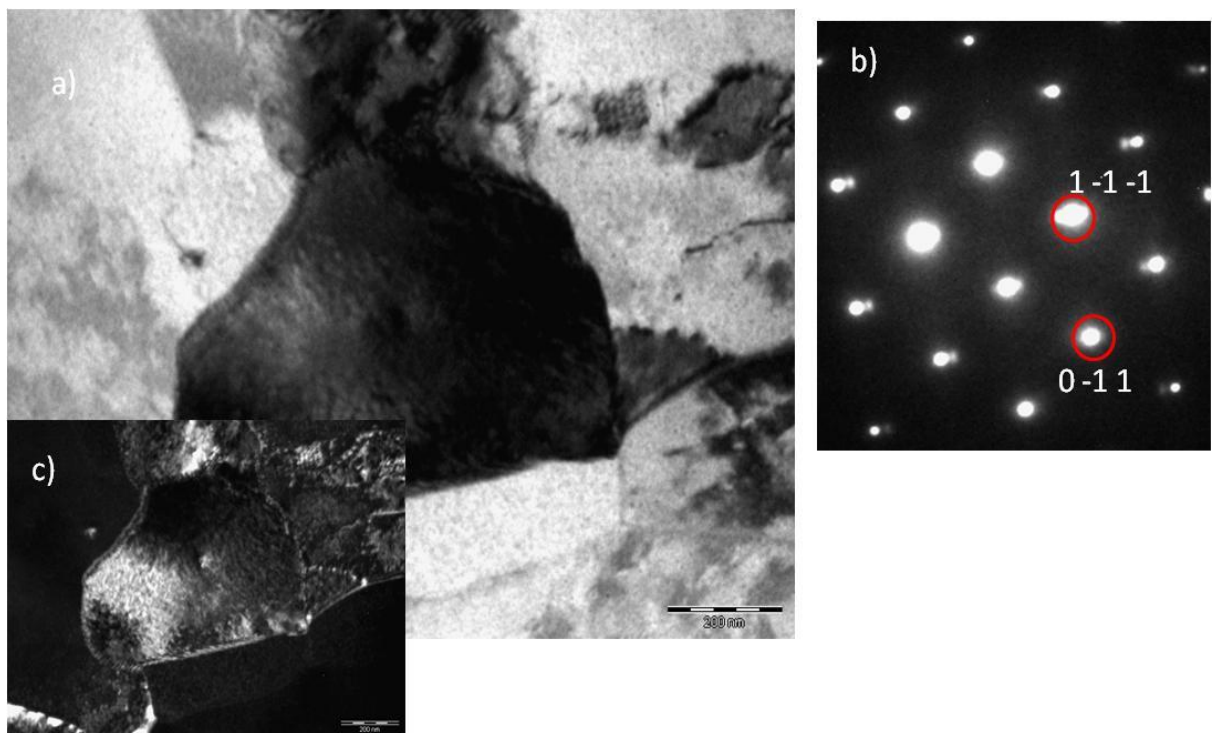


Figura 3.3: a) Imagen de campo claro de la matriz  $\alpha$ -Zr después del primer tratamiento térmico, b) Patrón de difracción de la imagen, eje de zona  $[1\ 0\ 1]$ , c) Imagen de campo oscuro de la matriz  $\alpha$ -Zr.

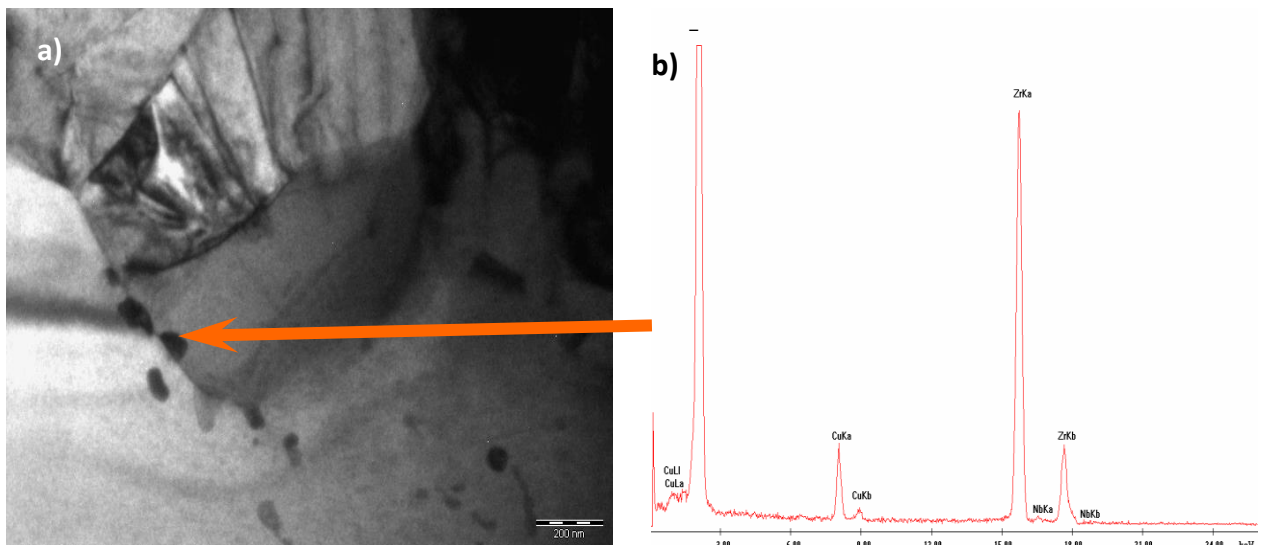


Figura 3.4: a) Imagen de campo claro donde se observa la fase  $\beta$  enriquecida en Nb depositada en algunos bordes de grano, b) Composición de los precipitados indicados con la flecha naranja (EDS). Se observa la presencia de Cu que corresponde al portamuestras del TEM.

Posteriormente se hidruraron las probetas y se realizó un segundo tratamiento térmico a 380°C en atmósfera de argón para homogeneizar el contenido de hidrógeno. Se decidió realizar este segundo tratamiento también en las probetas sin hidrurar, de tal manera que la microestructura resultante fuera similar (ver figura 3.6)

### 3.1.1 Zr-1%pNb sin irradiar

#### 3.1.1.1 Propiedades Mecánicas

Se realizaron ensayos de tracción uniaxial a temperatura ambiente y a temperatura de reactor (300°C), tanto del material hidrurado como del material sin hidrurar. (ver figura 3.5).

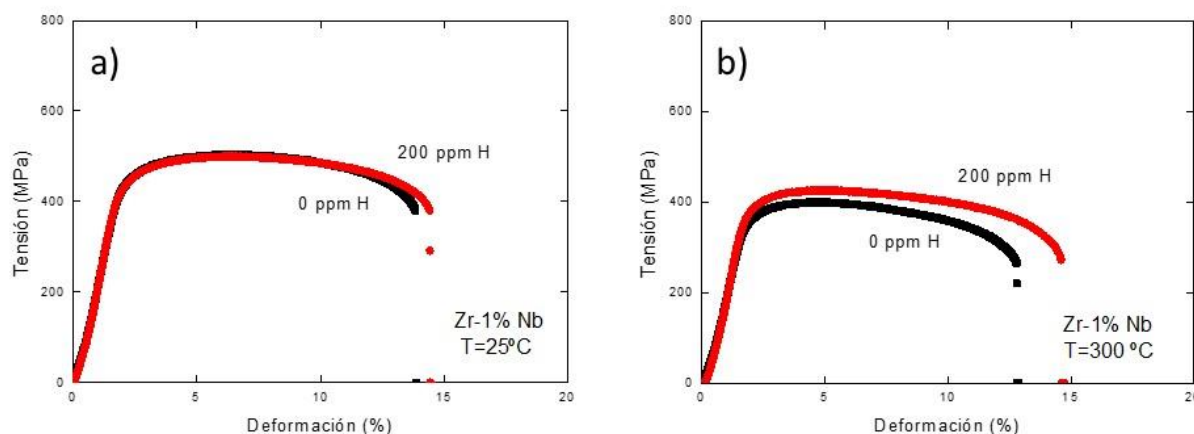


Figura 3.5: Curvas tensión- deformación de la aleación Zr-1%pNb, a) ensayada a 25°C, b) ensayada a 300°C.

A continuación, se mostrará en la tabla 2 los datos de tensión de fluencia, tensión máxima, deformación uniforme y deformación total obtenidos de los ensayos llevados a cabo para esta tesis a modo de ejemplo.

Tabla 2: Resultados de los ensayos de tracción de muestras de Zr-1%pNb

Grupo	T <sub>ensayo</sub>	T <sub>F</sub>	T <sub>MAX</sub>	ε <sub>unif</sub>	ε <sub>tot</sub>
	°C	MPa	MPa	%	%
1 Sin hidrurar, sin irradiar	25	389	503	5.20	13.00
	25	449	528	7.19	16.42
	300	323	400	2.64	11.64
2 Hidrurado, sin irradiar	25	395	519	5.84	14.42
	25	425	499	6.60	14.48
	300	345	427	3.51	13.46

En los ensayos de tracción realizados a 25°C se advierte que no hay un endurecimiento apreciable entre el material sin hidrurar con respecto al material

hidrurado (varían aproximadamente un 2%). En los ensayos realizados a 300°C, se nota un incremento del endurecimiento del 6%. Por otro lado, al relacionar la deformación total del material hidrurado con respecto al material sin hidrurar, tanto a 25°C como a 300°C, no hay un efecto notable aunque parece contradictorio el aumento de ductilidad del material hidrurado a ambas temperaturas. Una explicación posible de esta aparente contradicción se da en 3.1.1.3 (ver Tabla 2).

### 3.1.1.2 Microestructura del material sin irradiar

Para el estudio microestructural del primer grupo, es decir, del caso no hidrurado y no irradiado se realizaron micrografías para microscopía de transmisión, en diferentes direcciones, especialmente en la dirección oblicua a la dirección de tracción para estudiar la microestructura de la aleación (Figura 3.6).

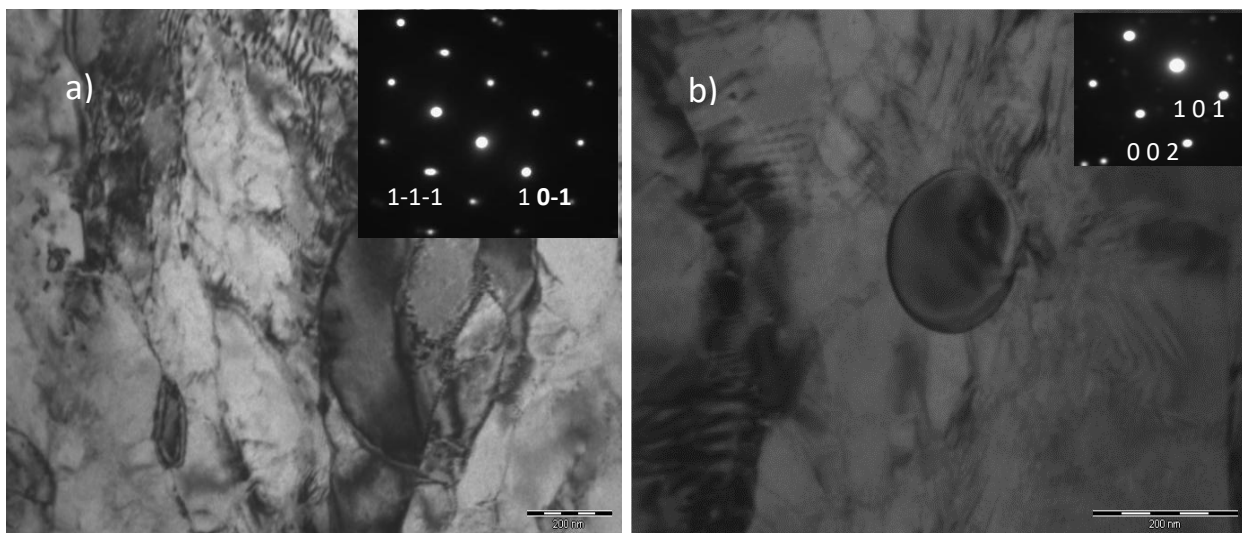


Figura 3.6: Imagen de muestras no hidruradas y no irradiadas después del 2<sup>do</sup> tratamiento térmico a) Imagen de campo claro de TEM que muestra la matriz  $\alpha$ -Zr y el patrón de difracción correspondiente, b) Imagen de campo claro de TEM del precipitado de  $\beta$ -Zr en una matriz  $\alpha$ -Zr y el patrón de difracción correspondiente, con eje de zona del precipitado  $[0\ 1\ 0]$ . No se nota diferencias significativas con la microestructura después del 1<sup>er</sup> tratamiento térmico (ver las figuras 3.3 y 3.4)

Al analizar la microestructura por diferentes técnicas microscópicas se advierte la presencia de  $\alpha$ -Zr, una fase típica de este tipo de aleaciones, con granos equiaxiales, cuyo tamaño promedio es de 493 nm con una dispersión de +/- 10nm. Las imágenes correspondientes a la matriz se estudiaron (en especial) en los ejes de zona [0 0 0 1]. En estos planos se hallaron precipitados esféricos de la fase  $\beta$ -Zr distribuidos aleatoriamente por toda la matriz. Esta última fase es cúbica centrada en el cuerpo (BCC) con un parámetro de red  $a = 0,3568$  nm [21]. El tamaño promedio de estos precipitados fue de 199 nm con una dispersión de +/- 10 nm. También se estudió su composición cualitativamente a través de la técnica de EDS, que fue del 10% pNb después de los tratamientos térmicos realizados los que disminuyeron la concentración de Nb en los precipitados  $\beta$ -Zr [78].

La relación de orientación entre la estructura cristalina de la matriz de Zr (HCP) y la estructura cristalina del precipitado de  $\beta$ -Nb (BCC) está siendo estudiada ampliamente en la actualidad. Hay varias teorías que explican cuál de los planos de hábito compactos de ambas estructuras cristalinas son más probables. Una de las teorías más difundidas considera que las propiedades cristalográficas (plano de hábito y la relación de orientación) de los precipitados formados por la difusión de largo alcance es consecuencia de la necesidad de minimizar la energía de interfaz entre el precipitado y la matriz [80]. Para que esto se produzca es necesario que los planos compactos de cada estructura coincidan en la interfaz. Las dos relaciones de orientación de los ejes de zona más probables teniendo en cuenta lo anterior son  $[00.2]_{\alpha\text{-Zr}} // [110]_{\beta\text{-Nb}}$  y  $[1\ 0.1]_{\alpha\text{-Zr}} // [110]_{\beta\text{-Nb}}$  [43].

Para estudiar el segundo grupo (hidrurado, sin irradiar) se realizaron micrografías de barrido en la dirección transversal a la dirección de tracción, del material que fue traccionado a 25°C y a 300°C.

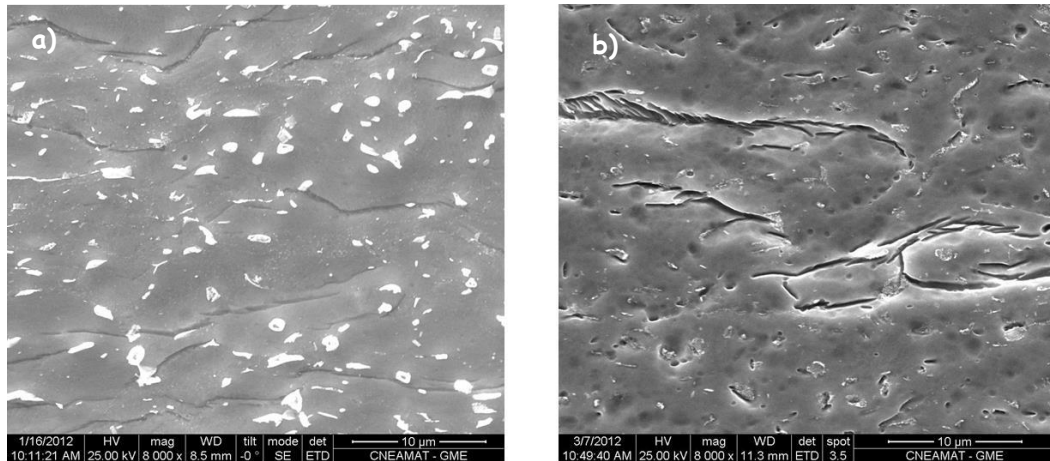


Figura 3.7: Imágenes de microscopio de barrido de los hidruros  $\zeta$  sobre la dirección transversal a la dirección de tracción de las probetas sometido a un tratamiento térmico a) tracción a 25°C, b) tracción a 300°C.

También se elaboraron, como en el caso del grupo anterior láminas delgadas para TEM, en la dirección oblicua a la dirección de tracción.

Al estudiar la microestructura del material hidrurado se hallaron hidruros  $\zeta$  (zeta). Se caracterizaron estos hidruros, los que poseen una estructura HCP en forma de aguja, con parámetros de red  $a=0.33$  nm y  $c = 1.029$  nm, correspondientes a un cristal trigonal con grupo espacial  $P3m1$ . La longitud promedio de estos hidruros fue de 186 nm con una dispersión de  $\pm 10$  nm.

Estos hidruros fueron encontrados preferencialmente en el plano (0 0 0 1) de la matriz  $\alpha$ -Zr (al analizar distintas imágenes), resultado en todo de acuerdo con lo observado por Zhao y colaboradores (2008) [55].

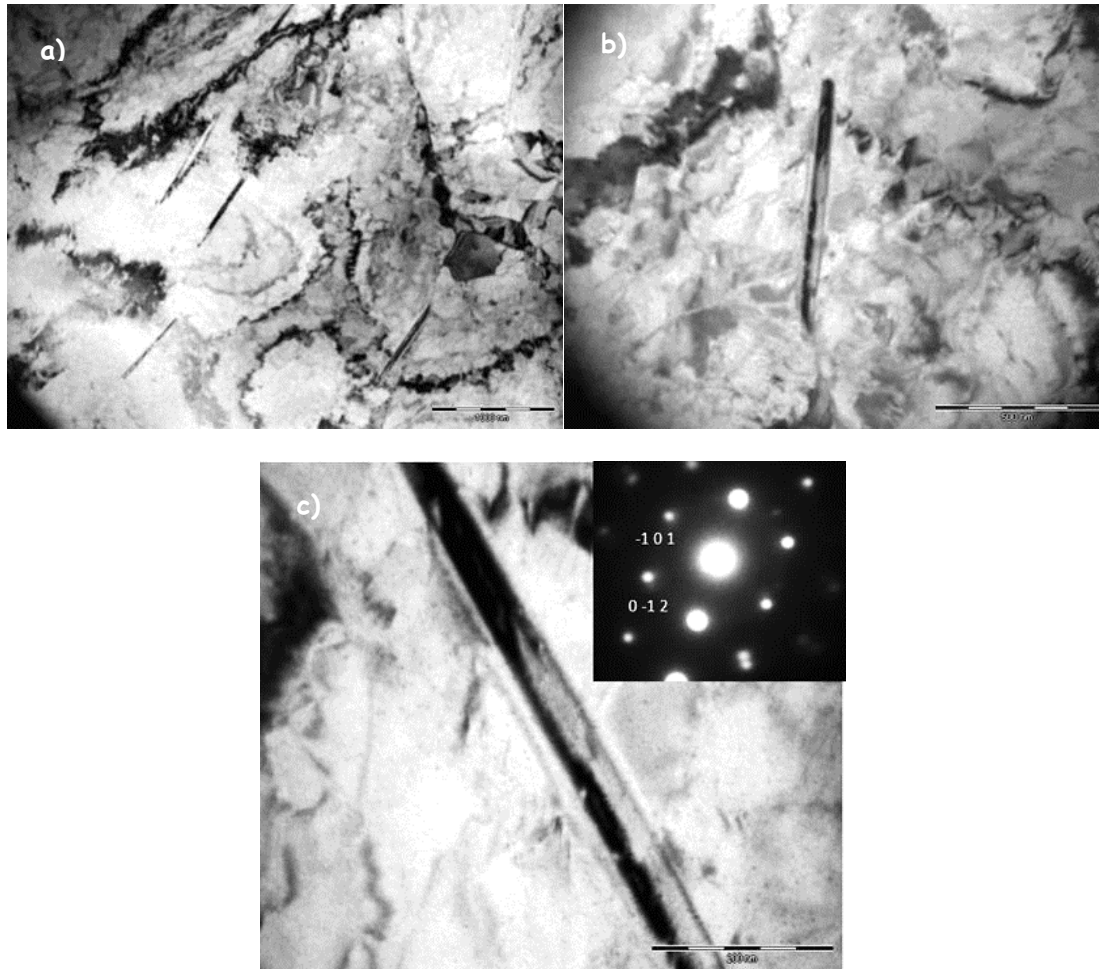


Figura 3.8: Muestras hidruradas, no irradiadas, a) y b) Imágenes de campo claro de TEM de los hidruros  $\zeta$  en la matriz  $\alpha$ -Zr, c) imagen ampliada del hidruro  $\zeta$  y su respectivo patrón de difracción con eje de zona  $[0\ 1\ 0]$ . El hidruro  $\zeta$  es observado tanto en el material traccionado a  $25^\circ\text{C}$  como a  $300^\circ\text{C}$ .

También, se estudió la matriz  $\alpha$ -Zr y no se observó diferencias con la misma fase, pero en el caso sin hidrurar.

### 3.1.1.3 Análisis de resultados

Al analizar el comportamiento de las curvas tensión-deformación de las probetas hidruradas y no hidruradas (ver Figura 3.5), se observó que a temperatura ambiente la presencia de hidruros no generó un aumento en el endurecimiento ni en

la ductilidad. En cambio, a 300°C se puede ver un ligero incremento del endurecimiento y la ductilidad aumenta levemente en el material hidruado.

Este comportamiento anómalo podría atribuirse, entre otros factores, al tipo de hidruro y su posible ubicación. Como se mencionó anteriormente, se encontró un tipo de hidruro conocido como el hidruro  $\zeta$  ver Figura 3.8 a), b) y c). Este hidruro fue caracterizado por Zhao et. al (2008) [55] en Zircaloy-4. Tiene forma de aguja con estructura HCP, correspondiente a un cristal trigonal con grupo espacial P3m1 [55, 56]. Además, mediante estudios llevados a cabo por Thuinet et.al (2012), se observó que los hidruros  $\zeta$ , nucleaban más fácilmente que los hidruros  $\gamma$  porque tienen una energía interfacial menor [81]. Según la velocidad de enfriamiento, los hidruros  $\zeta$ , pueden transformarse para dar lugar al hidruro  $\gamma$  metaestable.

Otro aspecto que debe considerarse es la orientación de los hidruros en la matriz. En este trabajo, la dirección de laminación favorece que los hidruros se ubiquen en determinados planos. Zhao propuso que esta nueva fase puede desempeñar un papel importante en la reorientación por tensión de los hidruros [4] ya que la orientación del hidruro está determinada por el proceso de nucleación y no se modifica durante el crecimiento. En presencia de tensiones externas, la interacción elástica entre la tensión inducida por los hidruros y la tensión aplicada puede influir en su orientación [82, 83, 84, 85]. Además, Zhu y sus colaboradores completaron un estudio sobre la ductilidad de cada hidruro de circonio. Su investigación indicó que los hidruros  $\zeta$  y los hidruros  $\gamma$  son más dúctiles que la matriz  $\alpha$ -Zr [4, 86]. El comportamiento observado de las curvas de tensión-deformación, en este estudio, podría explicarse como la suma de estos factores.

También es necesario considerar la presencia de precipitados de  $\beta$ -Nb [87] como resultado de los tratamientos térmicos realizados. Se cree que la acumulación de dislocaciones en estos precipitados desempeña un papel importante en el endurecimiento por trabajado [88]. Sin embargo, la cantidad de fase precipitada no parece ser significativa, por lo que no contribuiría significativamente al endurecimiento.

### 3.1.2 Zr-1%pNb irradiado

#### 3.1.2.1 Propiedades Mecánicas

Se realizaron ensayos de tracción uniaxial a ambas temperaturas como en el caso anterior.

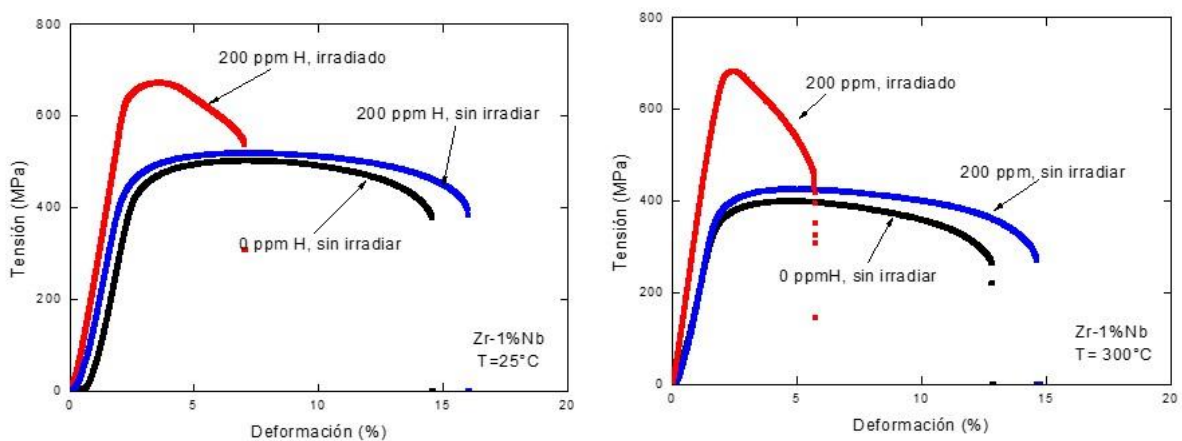


Figura 3.9: a Curvas tensión- deformación de la aleación Zr-1%pNb, a) ensayada a 25°C, b) ensayada a 300°C.

En la Figura 3.9, se muestran, para cada temperatura de ensayo, curvas de tensión-deformación donde se pueden ver las diferencias entre el material irradiado y el sin irradiar.

Después de la irradiación con neutrones a baja temperatura ( $<100^{\circ}\text{C}$ ), a una fluencia neutrónica de  $3,5 \times 10^{23} \text{ n m}^{-2}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ), el material mostró un aumento de

la  $T_f$  y de la  $T_{max}$  del 67% (a 25°C) y del 75% (a 300°C) en comparación con el material tanto hidrurado como el virgen. Simultáneamente, se observó una disminución drástica de la ductilidad a ambas temperaturas (Figura 3.9 a) y b)) de alrededor del 35%, mostrando la relevancia de los efectos de la radiación sobre las propiedades mecánicas

Tabla 3: Resultados de los ensayos de tracción de muestras de Zr-1%pNb irradiado y sin irradiar.

Grupo	T <sub>ensayo</sub> °C	T <sub>F</sub> MPa	T <sub>MAX</sub> MPa	ε <sub>unif</sub> %	ε <sub>tot</sub> %
1	25	389	503	5.20	13.00
Sin hidrurar, sin irradiar	25	449	528	7.19	16.42
	300	323	400	2.64	11.64
2	25	395	519	5.84	14.42
Hidrurado, sin irradiar	25	425	499	6.60	14.48
	300	345	427	3.51	13.46
3	25	584	673	1.56	5.36
Hidrurado, irradiado	25	561	693	2.08	4.33
	300	460	684	0.66	4.52

### 3.1.2.2 Microestructura del material irradiado

En las muestras que fueron hidruradas e irradiadas se identificaron los mismos hidruros que en el caso anterior. También se registró la presencia de pequeños precipitados de Zr (Nb, Fe)<sub>2</sub>. Se sabe que estos precipitados son de estructura hexagonal compacta (HCP), con simetría de grupo espacial P63 / mmc y parámetros de red  $a = 0,5335$  nm y  $c = 0,866$  nm [5, 90]. Esta fase fue identificada por patrones

de difracción como se verá en la figura 3.11. Debido a su pequeño tamaño, no se pudieron realizar con éxito los análisis de composición correspondientes con la técnica de EDS. A pesar que estos precipitados tienen una estructura de fase de Laves, el rango de composición es mucho más amplio de lo esperado en una fase de Laves hexagonal. Este fenómeno podría deberse al solapamiento de la matriz de Zr cuando se analizan la composición de partículas muy pequeñas acentuando la incertidumbre de los datos obtenidos [17].

También se utilizó microscopía de alta resolución para determinar por dos técnicas distintas la microestructura de estos precipitados.

Para el uso de la primera técnica se desarrollaron modelos atómicos, por tal motivo las imágenes de alta resolución fueron simuladas utilizando el software JEMS [49] y se compararon con las imágenes obtenidas con el microscopio TECNAI. (ver apéndice 3).

Al observar imágenes de alta resolución y su respectiva simulación, (Figura 3.10 a) y b)), se confirma que el contraste obtenido es consistente con la presencia de una estructura cristalina del precipitado correspondiente a una fase de Laves conocida como estructura C14 cuya estructura es  $MgZn_2$  [4].

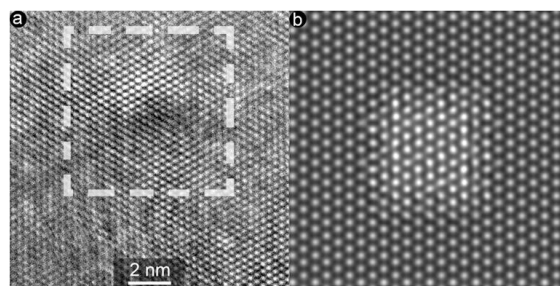


Figura 3.10: a) Imagen de alta resolución de matriz y precipitado de Zr  $(Nb Fe)_2$ , y b) simulación del área dentro de las líneas discontinuas blancas de la matriz  $\alpha$ -Zr, y un precipitado con estructura cristalina C14. El desenfoco fue de 100 nm y el espesor fue de 5,1 nm.

Se advirtió la presencia de estos precipitados alrededor de los hidruros  $\zeta$  (zeta) a la dosis de irradiación arriba mencionada (ver Figura 3.11).

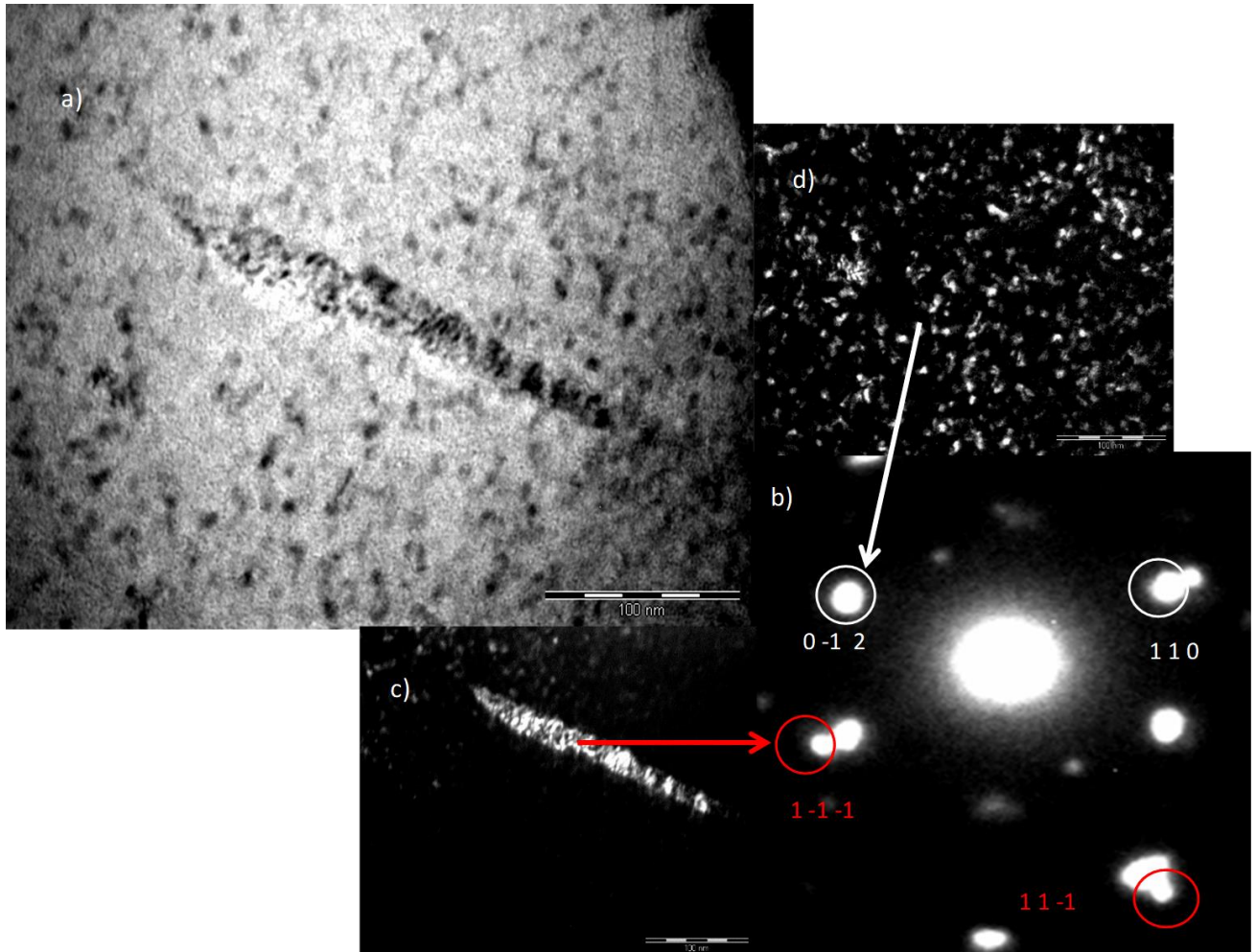


Figura 3.11: a) Imagen de campo claro de TEM del hidruro  $\zeta$  y los precipitados de  $Zr(Nb, Fe)_2$  en una muestra de  $Zr-1\%$  pNb hidruada e irradiada. b) patrón de difracción de la imagen a), c) Imagen de campo oscuro de TEM de hidruros  $\zeta$ , con el eje de zona  $[1\ 0\ 1]$ . La flecha roja muestra los spots que corresponden al patrón de difracción del hidruro  $\zeta$  indicados con círculos rojos, d) Imagen de campo oscuro de TEM de los precipitados de  $Zr(Nb, Fe)_2$ , con eje de la zona  $[2\ -2\ -1]$ . La flecha blanca muestra los spots que corresponden al patrón de difracción de estos precipitados, indicados con círculos blancos.

Otra fase que se observó fue la  $\omega$ -Zr, que es una fase hexagonal metaestable, y que apareció distribuida aleatoriamente en la matriz  $\alpha$ -Zr. Tiene simetría de grupo espacial  $P6/mmm$  y parámetros de red  $a = 0.5034$  nm y  $c = 0.3124$  nm. El tamaño

medio de esta fase fue de 7 nm con una dispersión de +/- 1 nm. Esta fase fue identificada como tal por difracción y no por composición debido a su pequeño tamaño (ver Figura 3.12).

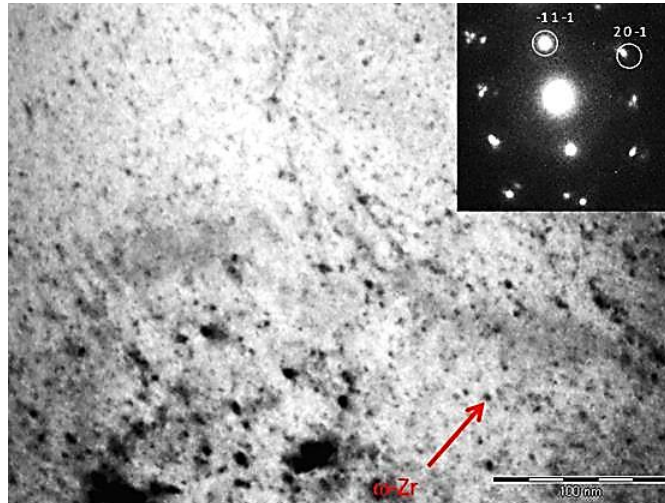


Figura 3.12: Imagen de campo claro de TEM de la fase  $\omega$ -Zr en una muestra de Zr-1%Nb hidrurada e irradiada y el patrón de difracción, (los spots están indicados con círculos blancos). La flecha roja indica el precipitado de la fase  $\omega$ -Zr.

### 3.1.2.3 Análisis de resultados

En las curvas de tensión-deformación del material hidrurado e irradiado se observó un gran aumento de la resistencia a la tracción máxima ( $T_{max}$ ) y una disminución considerable del alargamiento total con respecto a las muestras no irradiadas ( $\epsilon_{tot}$ ). Esto evidencia que el comportamiento de las propiedades mecánicas del material hidrurado e irradiado difieren notablemente del comportamiento de las muestras hidradas y no irradiadas.

Además, se observó la presencia de los mismos hidruros que en el caso sin irradiar, así como cambios microestructurales resultantes del daño por radiación [91].

Uno de los cambios microestructurales que se han observado es la presencia de partículas precipitadas, alrededor de los hidruros  $\zeta$ . La precipitación incipiente fue caracterizada cristalográficamente mediante dos técnicas diferentes, HRTEM (High Resolution Transmission electron Microscopy) y SAED (Selected Area Electron Diffraction), como fases Laves-C14. Debido al pequeño tamaño de los precipitados observados en el presente trabajo, no fue posible determinar su composición.

En la actualidad, es de gran interés determinar la composición de estos precipitados. Las fases de Laves-C14 tienen estequiometrías estrictas  $AB_2$ . Sin embargo, la designación composicional de  $Zr(Nb, Fe)_2$  tiene un rango muy amplio [92]. Estudiar la interacción entre estos precipitados y los hidruros es de vital importancia para comprender cómo afectaría las propiedades mecánicas de esta aleación. Idress y col. [93] demostraron que la irradiación induce la disolución del Fe, y este Fe disuelto se encontró en forma de precipitados esféricos en la matriz  $\alpha$ -Zr [93]. Como un átomo de H es más pequeño que un átomo de Fe, se mueve más fácilmente ocupando los sitios intersticiales de las celdas retrasando el movimiento de los átomos de Fe en la matriz  $\alpha$ -Zr [94].

Burr et al. [94] propusieron otra posibilidad; estudiaron los efectos de los SPP sobre la absorción de H de las aleaciones de Zr [94-96]. Sus resultados han demostrado que podrían potencialmente usarse como sumideros de H y disminuir la disponibilidad de H para la formación de hidruros. Sin embargo, bajo irradiación, los átomos de Fe se esparcen fuera de los precipitados más rápido que otros elementos [96, 97, 98]. En el caso de las fases de Laves que contienen Nb, aumentaría la afinidad por el H, lo que sugiere que el H probablemente se segregará a hacia ellas agotando así el contenido de H en el circonio; este fenómeno se limita a bajas dosis de

irradiación ( $3,5 \times 10^{23} \text{ n m}^{-2}$ ) [94]. El H ocupa sitios tetraedrales en la fase  $\alpha$ -Zr, dado que la entalpía del hidrógeno en solución en estos sitios es menor. Con respecto a las fases de Laves intermetálicas  $\text{ZrM}_2$ , la entalpía del H en solución disminuye con el aumento del número de electrones d en el metal de transición M. El elemento de mayor afinidad con el H es el Nb y el de menor afinidad es el Fe. Por lo cual, si los precipitados contienen mayor cantidad de Nb atraerán el H.

También se ha observado la presencia de la fase  $\omega$  debido a la descomposición de la fase  $\beta$ -Zr inducida por la radiación (ver Figura 3.12) [99].

En el presente trabajo no fue posible observar la presencia de lazos de dislocación. Se conoce que los primeros lazos que se nuclean a bajas temperaturas y dosis bajas son del tipo  $\langle a \rangle$ , es decir, lazos ubicados en planos cristalinos con su normal en la dirección de la normal a los planos prismáticos de la red del Zr. Su tamaño varía de 5 a 20 nm [100]. Además, Cockeram et al. [101, 102] han informado que los lazos de dislocación de tipo  $\langle a \rangle$  y  $\langle c \rangle$  así como los aglomerados de defectos puntuales, solo pueden observarse si la fluencia de irradiación de neutrones es superior a  $1,1 \times 10^{24} \text{ n m}^{-2}$ . Si en las muestras irradiadas había lazos de dislocación, entonces están por debajo del límite de detección de tamaño para TEM (nominalmente  $\leq 0,4 \text{ nm}$ ). También se podría esperar encontrar estos lazos en los planos prismáticos  $\{10\bar{1}0\}$  o  $\{11\bar{2}0\}$  [103], aunque estudios recientes sugirieron que la mayoría de los lazos de dislocación de tipo  $\langle a \rangle$  no se encuentran perfectamente en estos planos prismáticos, sino que se inclinan un poco hacia los planos basales [104]. De cualquier modo, estos no fueron los planos que se analizaron en este trabajo (ver Figura 3.11 a)).

En la Figura 3.13 se compara la ductilidad de la aleación hidrurada, irradiada y no irradiada, a 25°C y 300°C. Se muestra la deformación total y la uniforme.

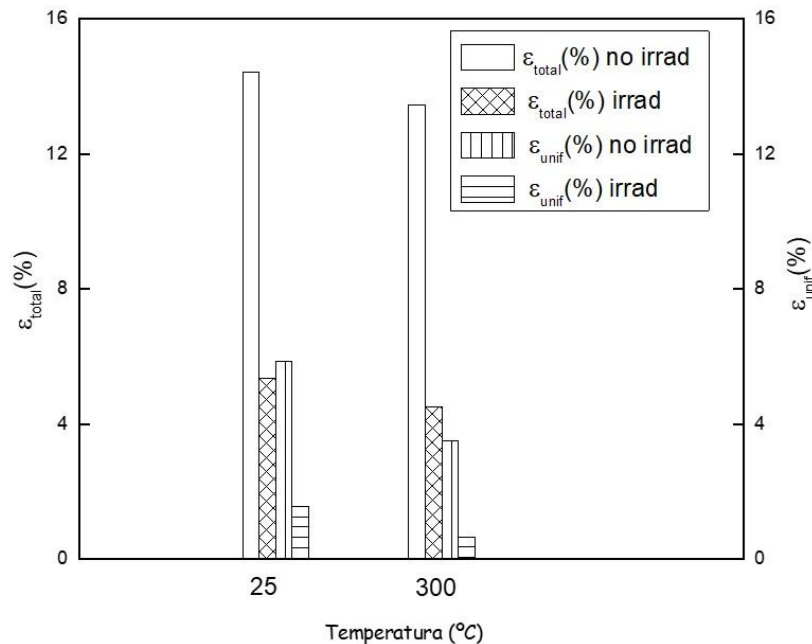


Figura 3.13: Comparación de la ductilidad de Zr-1%pNb hidrurado e irradiado y no irradiado a 25°C y 300°C.

Se observa que la elongación total a ambas temperaturas varía aproximadamente un 60% entre el material irradiado y el sin irradiar. Sin embargo, la diferencia en la elongación uniforme entre el material irradiado y no irradiado es mayor a 300°C. Al realizar los ensayos mecánicos a 300°C, se estuvo trabajando a una temperatura cercana a la temperatura de recuperación del daño por radiación, por lo que se esperaba que parte del daño se recuperara y el material fuera más dúctil que a 25°C. La degradación de las propiedades mecánicas de las muestras irradiadas puede atribuirse a la orientación de los hidruros  $\zeta$  producida durante el proceso de nucleación y al daño por radiación en la matriz. La presencia de lazos de dislocación generados por radiación, los precipitados de Zr (Nb, Fe)<sub>2</sub> y la fase  $\omega$ , todos de tamaño nanométrico, podría explicar la variación de las propiedades mecánicas. Los defectos

producidos por la irradiación representan barreras al movimiento de las dislocaciones de modo que el endurecimiento por radiación se basa en la interacción de las dislocaciones móviles con los defectos producidos por la irradiación, independiente del tamaño de los lazos.

Se puede concluir que, a la dosis alcanzada ( $3,5 \times 10^{23} \text{ n m}^{-2}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ )), los cambios microestructurales generados por la radiación son los principales responsables del daño, en lugar del producido por los hidruros  $\zeta$  si comparamos lo que ocurre con el material hidrurado sin irradiar.

### 3.2 Zr-2.5%pNb

Esta aleación, al igual que la aleación anterior, parte de un fleje proporcionado por la empresa Teledyne Wah Chang Albany.

A continuación, se muestra la composición química

*Tabla 4: Composición química de la matriz de la aleación en unidades de porcentaje en peso dada cuantitativamente por el fabricante de la aleación.*

Zr-2.5%pNb	Nb	C	Fe	O	Cr
Composición Nominal (%p)	2.5	0.0014	0.0685	0.106	0.0061

También, en este caso, se estudió la microestructura por microscopía óptica y de barrido después del primer tratamiento térmico.

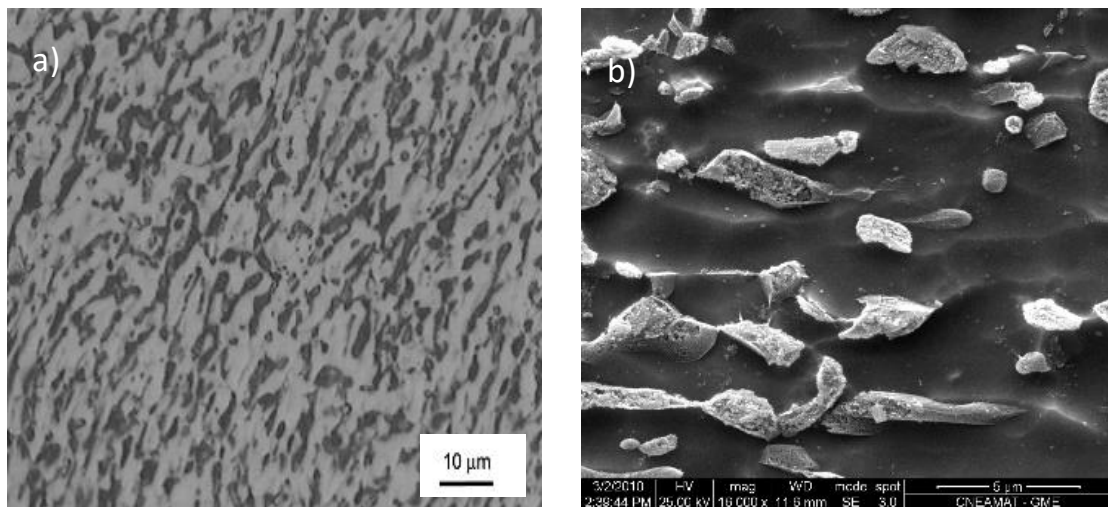


Figura 3.14: Imágenes de la aleación Zr-2.5%pNb después de laminada y del primer tratamiento térmico: a) Micrografía óptica de la matriz  $\alpha$ -Zr, b) Micrografía de barrido de  $\alpha$ -Zr.

La microestructura resultante, mostró granos de  $\alpha$ -Zr y precipitados de fase  $\beta$  dispersos en la matriz, ver Figuras 3.14 a) y b)).

### 3.2.1 Zr-2.5%pNb sin irradiar

#### 3.2.1.1 Propiedades mecánicas

En la figura 3.15 se observan ejemplos de las curvas obtenidas en los ensayos de tracción uniaxial a distintas concentraciones de hidrógeno a temperatura ambiente.

Los datos de tensión de fluencia, tensión máxima, deformación uniforme y deformación total obtenidos de los ensayos realizados para esta tesis de la aleación Zr-2.5%pNb, se pueden encontrar en la tabla 5

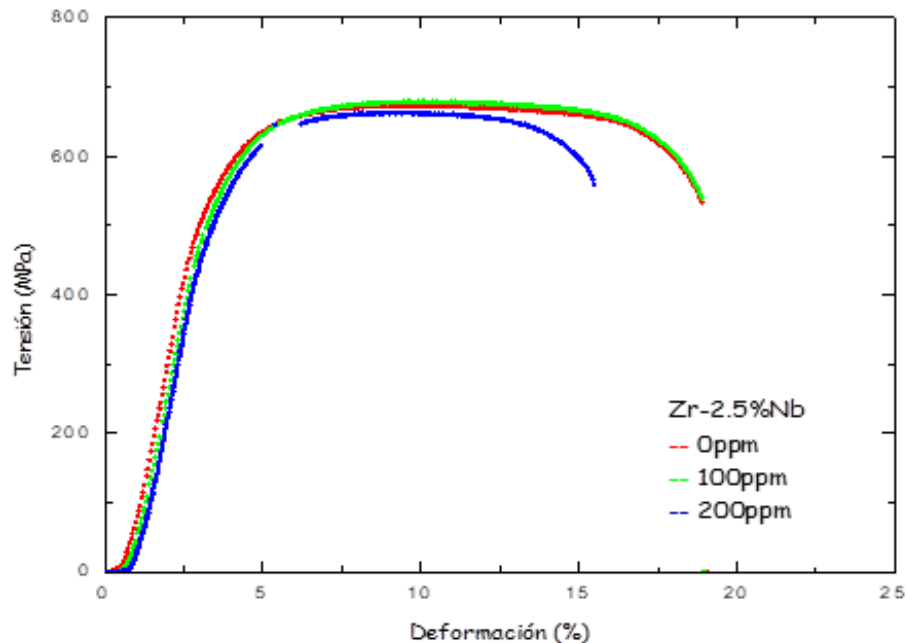


Figura 3.15: Curvas de tensión- deformación de Zr-2.5%Nb a distintas concentraciones de hidrógeno, sin irradiar. Las tracciones se realizaron a temperatura ambiente.

En las curvas de tracción uniaxiales realizadas a temperatura ambiente (ver figura 3.15) se observaron comportamientos anómalos, similares a los hallados en la aleación anterior. Tanto a 100 ppm como a 200 ppm de H, el endurecimiento no es apreciable al compararlo con el material sin hidrurar.

Por otro lado, al relacionar la deformación total del material hidrurado a 100 ppm de H con respecto al material sin hidrurar no se observa un incremento. Este comportamiento es similar al que se halló en la aleación de Zr-1%Nb hidrurado a 200ppm de H. Sin embargo, en Zr-2.5%Nb, a 200 ppm de H la deformación total presento una disminución del 25% con respecto al material sin hidrurar compatible con el comportamiento que se esperaría encontrar en este tipo de aleaciones

Tabla 5: Resultados de los ensayos de tracción de muestras de Zr-2.5%pNb.

Grupo	T <sub>ensayo</sub> °C	T <sub>F</sub> MPa	T <sub>max</sub> MPa	ε <sub>unif</sub> %	ε <sub>tot</sub> %
0ppm H/sin irradiar	25	505	674	9.31	18.69
	25	440	683	8.70	20
	25	444	680	9.30	15
	25	454	673	8.9	25
	25	506	679	9.23	19.64
	300	316	489	6.67	12.53
100 ppm H/sin irradiar	25	470	679	10.30	19
25	409	-	-	-	-
200 ppm H/sin irradiar	25	486	663	8.70	15.30
	25	415	663	9.30	15.00
	25	419	-	-	-
	300	392	513	7.29	14.87

Para poder realizar estudios comparativos con la aleación de Zr-1%pNb, se decidió también realizar ensayos de tracción uniaxial a 300°C del material sin hidrurar e hidrurado con 200 ppm de H.

A continuación, en la figura 3.16 se muestran las curvas de tensión-deformación a distintas temperaturas

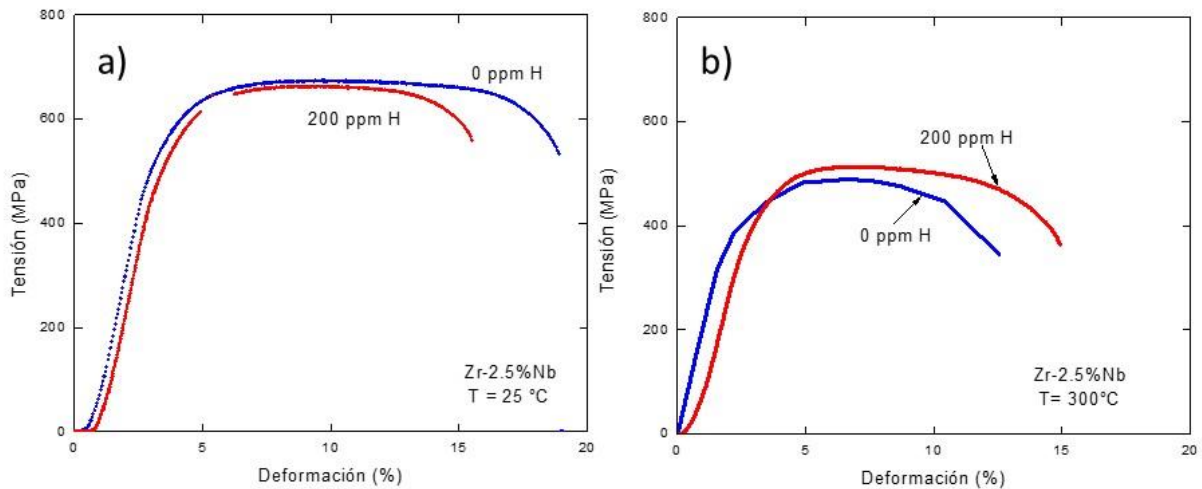


Figura 3.16: a) Curvas de tensión-deformación a 25°C, b) Curvas de tensión-deformación a 300°C.

Los datos obtenidos de los ensayos de tracción uniaxial a 25°C y a 300°C tanto del material sin hidrurar como del material hidrurado se muestran en la tabla 5.

Al examinar estos ensayos a temperatura ambiente (25°C), se advierte un aumento apenas apreciable de la tensión de fluencia y de la tensión máxima entre el material sin hidrurar y el material hidrurado. Sin embargo, al analizar la tensión de fluencia y la tensión máxima a los 300°C, se observa un incremento de aproximadamente del 15% del material hidrurado con respecto al material sin hidrurar.

Al investigar la ductilidad de esta aleación, se observó asimismo que, en los ensayos realizados a 25°C, el material sin hidrurar es más dúctil que el material hidrurado (un 20% aproximadamente). A 300°C se notó que, el material hidrurado es un 15% más dúctil que el material sin hidrurar.

El comportamiento de las propiedades mecánicas de esta aleación a temperatura ambiente, difiere del comportamiento de la aleación anterior, en donde el

material hidrurado es más dúctil que el material sin hidrurar. Sin embargo, a 300°C tienen el mismo comportamiento.

### 3.2.1.2 Microestructura del material sin irradiar

Se inició el estudio de esta aleación partiendo del caso sin hidrurar. Se elaboraron láminas delgadas en las caras de las probetas de tracción. Al examinar la microestructura se halló, como en el Zr-1%pNb, una matriz  $\alpha$ -Zr con granos equiaxiados. La estructura cristalina de esta fase es HCP, cuyo grupo espacial es P63/mmc. Sus parámetros de red son  $a = 0.32318$  nm y  $c = 0.51483$  nm. El tamaño promedio de sus granos fue de 342 nm con una dispersión de  $\pm 10$  nm (ver Figura 3.17).

También se hallaron precipitados de  $\beta$ -Zr (como se observa en la Figura 3.18). Estos precipitados tienen una estructura cristalina BCC [18] y el tamaño promedio de grano fue de 230 nm con una dispersión de  $\pm 10$  nm.

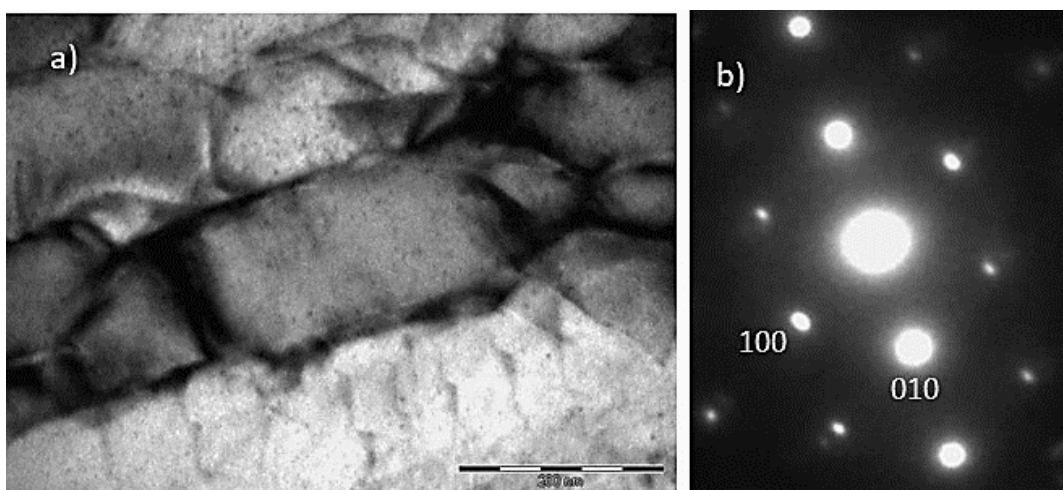


Figura 3.17: Imagen de muestras no hidradas y no irradiadas de Zr-2.5%pNb, a) Imagen de campo claro de TEM que muestra la matriz  $\alpha$ -Zr, b) el patrón de difracción correspondiente, con eje de zona [00.1].

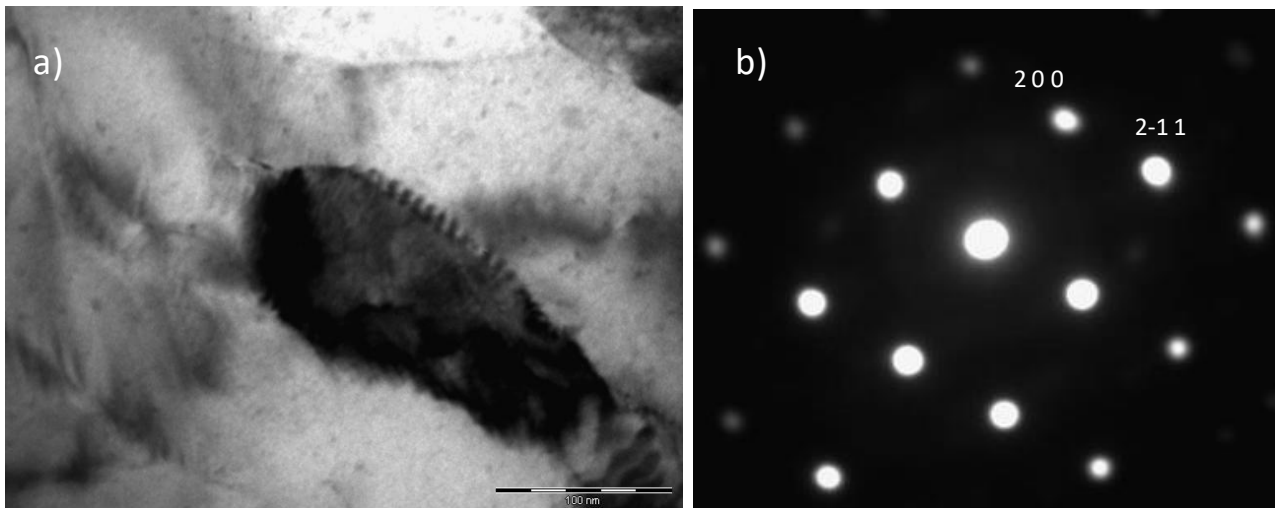


Figura 3.18: a) Imagen de campo claro de TEM del precipitado de  $\beta$ -Zr en una matriz  $\alpha$ -Zr, b) el patrón de difracción correspondiente, con eje de zona del precipitado de  $[011]$ .

A su vez se advirtió la existencia de pequeños precipitados de  $\beta$ -Nb, en especial en los planos paralelos a la dirección de tracción. La relación de orientación entre los precipitados  $\beta$ -Nb y la matriz  $\alpha$ -Zr está dada por la orientación paralela de los respectivos ejes de zona; en este caso la relación hallada es  $[11.0]_{\alpha\text{-Zr}} // [111]_{\beta\text{-Nb}}$ . [104],

Figura 3.19.

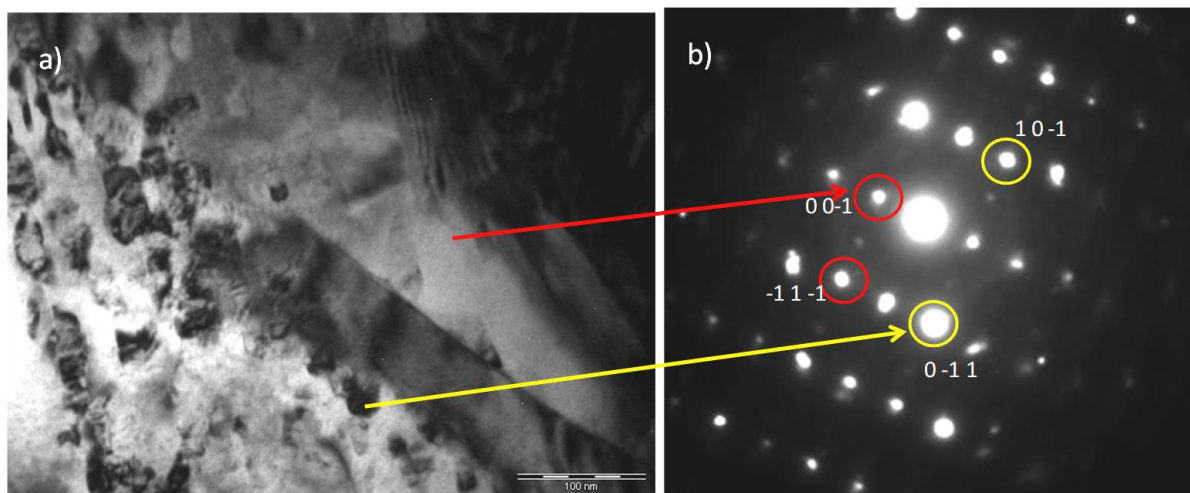


Figura 3.19: a) Imagen de campo claro de TEM de precipitados de  $\beta$ -Nb en una matriz  $\alpha$ -Zr en Zr-2.5%pNb, b) El patrón de difracción correspondiente. La flecha roja señala los spots que indican el patrón de difracción de la matriz (indicados con círculos rojos), mientras que la flecha amarilla muestra el patrón de difracción del precipitado (indicados con círculos amarillos).

Los precipitados  $\beta$ -Nb tienen una estructura cristalina BCC, cuyo grupo de simetría es  $Im-3m$ , y posee un parámetro de red  $a=0.328$  nm [43]. El tamaño promedio de sus granos fue de 33 nm con una dispersión de  $\pm 5$  nm.

Para estudiar el material hidruado sin irradiar se realizaron micrografías por SEM a distintos aumentos, en la dirección longitudinal y transversal a la dirección de tracción y micrografías por TEM en la dirección oblicua a la dirección de tracción, figura 3.20.

Se observó que la mayor concentración de hidruros se encontró en la dirección transversal a la dirección de tracción.

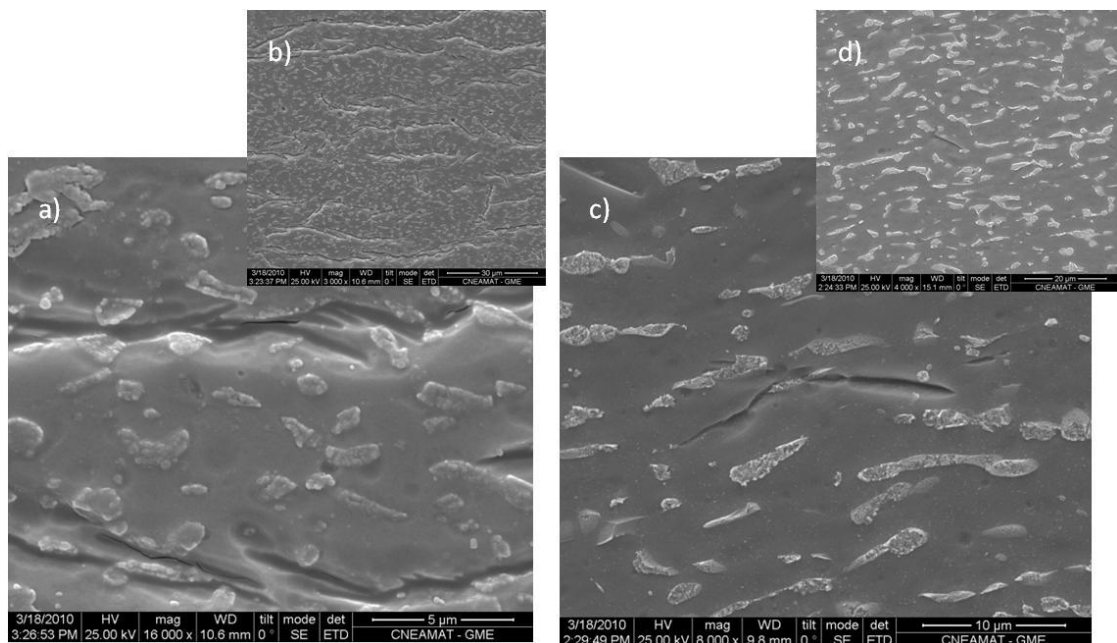


Figura 3.20: Micrografías de barrido de Zr-2.5%pNb a 100ppm de H, a) en la dirección transversal a la dirección de tracción a 16000x, b) Ídem a) pero a 3000x, c) en la dirección longitudinal a la dirección de tracción a 16000x, d) Ídem c) pero a 4000x.

Se prepararon láminas delgadas en la dirección oblicua ( $45^\circ$  a la dirección de tracción). De esta manera se estudiaron los mismos planos en ambas aleaciones, con el fin de poder realizar estudios comparativos entre las mismas.

En esta aleación se advirtió la presencia de diferentes tipos de hidruros. Uno de los hidruros encontrados, al igual que en el Zr-1%pNb, fue el hidruro  $\zeta$  (zeta). La longitud promedio de este tipo de hidruro fue de 249 nm con una dispersión de  $\pm 10$  nm. Se halló que la relación de orientación entre esta fase y la matriz  $\alpha$ -Zr fue dada por la siguiente relación  $[-2\ 2\ -1]_{\zeta} // [-1\ 1\ 1]_{\alpha\text{-Zr}}$ .

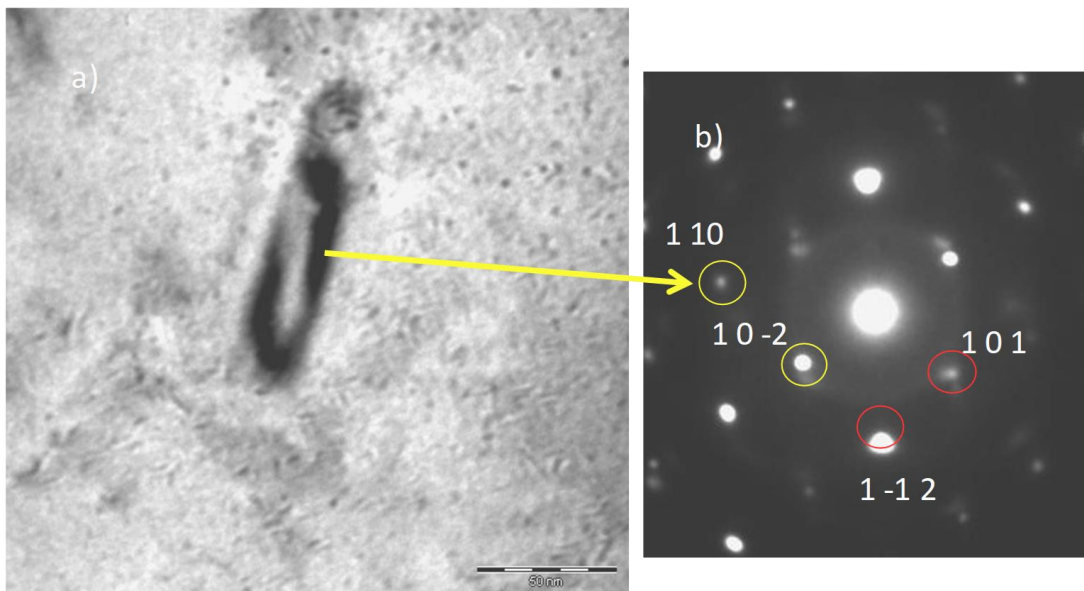


Figura 3.21: a) Imagen de campo claro del hidruro  $\zeta$  (200 ppm de H), b) Patrón de difracción correspondiente al precipitado en la matriz. La flecha amarilla indica los spots que corresponden al patrón de difracción del hidruro (indicados con círculos amarillos). Los spots que están indicados con círculos rojos corresponden a la matriz  $\alpha$ -Zr.

También se observó (a 200 ppm de H) la presencia de una precipitación incipiente de hidruros  $\gamma$  (gamma). Estos hidruros han sido caracterizados como con una estructura cristalina tipo FCT cuyo grupo espacial es P42/n con parámetros de red  $a = 0.4586\text{nm}$  y  $c = 0.4948\text{ nm}$  [106]. La longitud promedio de estos hidruros fue de

7nm con una dispersión de +/- 1 nm. La orientación paralela de los ejes de zona, entre este tipo de hidruro y la matriz fue dada por la relación  $[1\ 1\ 4]_{\gamma} // [-1\ 1\ 1]_{\alpha\text{-Zr}}$ . Estos hidruros también son considerados metaestables y se ha observado su presencia alrededor de los hidruros  $\zeta$  (zeta).

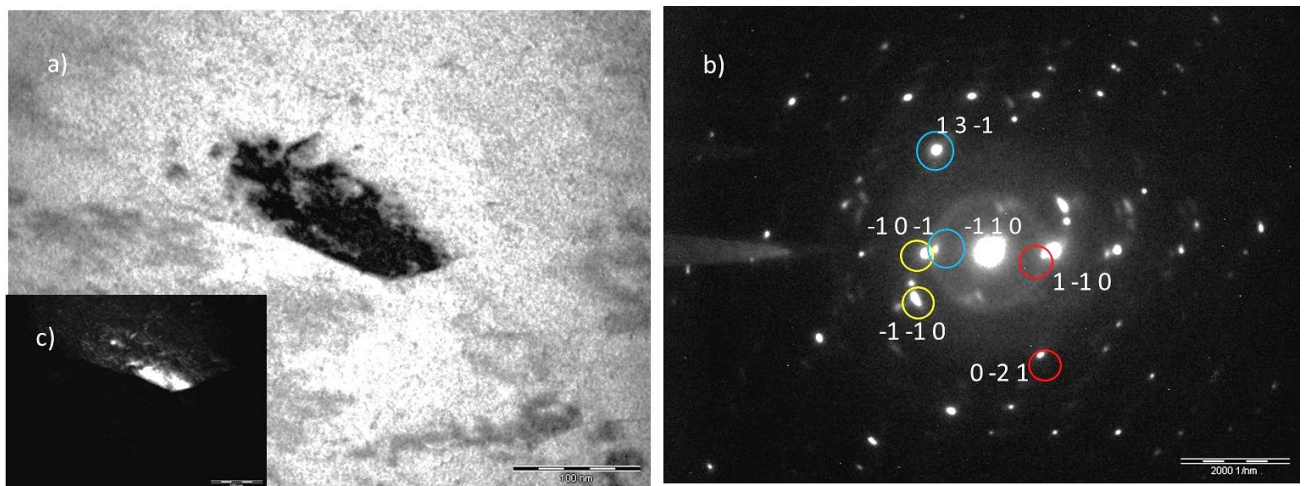


Figura 3.22: a) Imagen de campo claro de TEM del hidruro  $\zeta$ , rodeado de hidruros  $\gamma$ , b) patrón de difracción correspondiente. Los spots indicados con círculos rojos corresponden al hidruro  $\zeta$ , los spots indicados con círculos azules corresponden al hidruro  $\gamma$  y los spots de la matriz  $\alpha\text{-Zr}$  fueron indicados con círculos amarillos, c) imagen de campo oscuro de TEM del hidruro  $\zeta$ .

### 3.2.1.3 Análisis de Resultados

Al considerar el comportamiento de las curvas de tensión-deformación uniaxiales realizadas a temperatura ambiente se observó que, tanto a 100 ppm como a 200 ppm de H, el endurecimiento no es apreciable al compararlo con el material sin hidrurar. Sin embargo, al estudiar la ductilidad, el comportamiento del material hidrurado a 100 ppm es similar al de la aleación de Zr-1%pNb, donde el material hidrurado es más dúctil que el material sin hidrurar. En cambio, a 200 ppm de H tiene

un comportamiento similar al que se esperaría en este tipo de aleaciones, en donde el material hidrurado es más frágil.

El comportamiento anómalo que se observó en este trabajo, estaría relacionado al igual que en el caso anterior, a uno de los tipos de hidruros que se encontró, el hidruro  $\zeta$  (zeta) [56]

A su vez, en esta aleación se halló una precipitación incipiente de hidruro  $\gamma$  (gamma). Thuinet y colaboradores (2012) estudiaron la nucleación competitiva de los hidruros de circonio coherentes  $\zeta$  y  $\gamma$ . Ellos determinaron que el hidruro  $\zeta$  nuclea más fácilmente que el hidruro  $\gamma$  debido a que posee una menor energía interfacial [51,82], por lo cual es esperable la presencia de hidruros  $\gamma$  de menor tamaño.

Otro factor a considerarse es la orientación de estos hidruros en la matriz. En el caso del hidruro  $\zeta$  (zeta), Thuinet y colaboradores (2010) hallaron que los hidruros  $\zeta$  que se ubicaron en el plano basal de la matriz  $\alpha$ -Zr exhibe tres orientaciones posibles a  $60^\circ$  entre sí [83]. Esto no ha podido ser verificado en este trabajo, ya que se ha analizado la relación entre el hidruro y la matriz en planos cristalográficos distintos, dado que la relación de orientación entre esta fase y la matriz es  $[-2 \ 2 \ -1]_{\zeta} // [-1 \ 1 \ 1]_{\alpha}$ -Zr. También se estudió la relación de orientación de los hidruros  $\gamma$  (gamma), la relación de orientación entre este tipo de precipitado y la matriz (en ese trabajo) está dado por  $[114]_{\gamma} // [-1 \ 1 \ 1]_{\alpha}$ -Zr. Esta relación de orientación no es la típica relación que se esperaría encontrar en este tipo de vínculo hidruro/matriz. La relación de orientación para estos hidruros  $\gamma$  y la matriz está generalmente dada por  $[111]_{\gamma} // [00.1]_{\alpha}$ -Zr. Esto sería uno de los posibles motivos por lo que no estarían afectando el endurecimiento. Los hidruros en general dificultan la deformación plástica, trabando los mecanismos naturales que tiene el material para deformarse, sin embargo, al encontrarse en planos

cristalográficos no habituales el comportamiento del endurecimiento es diferente al esperado.

Al analizar el efecto sobre la ductilidad el comportamiento ha sido variable. El comportamiento del material traccionado a 25°C, a 100 ppm de H es similar a lo que se encontró en Zr-1%pNb, en cambio, a 200 ppm de H se observa una importante disminución de la ductilidad (Figura 3.16). Thuinet (2012) demostró que el hidruro  $\zeta$  nuclea más fácilmente que el hidruro  $\gamma$  y que este proceso de nucleación tiene una relación compleja entre la temperatura y la sobresaturación de hidrógeno. A temperatura ambiente se reduce el dominio de nucleación preferencial de  $\gamma$  (gamma), disminuyendo el rango de composiciones en un intervalo de composición muy estrecho por encima del límite de solubilidad [81], o sea que al aumentar la concentración de H se favorece la formación de un tipo de hidruro sobre otro, generando un cambio de comportamiento en las propiedades mecánicas, en este caso en la ductilidad.

### **3.2.2 Zr-2.5%pNb Irradiado**

#### ***3.2.2.1 Propiedades mecánicas***

En la aleación Zr-2.5%pNb, se realizaron dos irradiaciones distintas. La primera irradiación fue realizada en el RA-1, donde se irradió 500h a temperatura ambiente. La fluencia neutrónica alcanzada fue de  $1.8 \times 10^{22}$  n m<sup>-2</sup> (0,004 dpa). La segunda irradiación se efectuó en el RA-3 (bajo las condiciones descritas en la sección anterior), alcanzando una fluencia de  $3.5 \times 10^{23}$  n m<sup>-2</sup> (0,08 dpa), la misma fluencia que para Zr-1%pNb.

En primer lugar, se presentarán los resultados obtenidos luego de la irradiación llevada a cabo en el reactor RA-1.

Se realizaron ensayos de tracción uniaxial a temperatura ambiente. En la figura 3.23 a), se presentan los resultados de estos ensayos del material sin hidrurar, irradiado y sin irradiar. En cambio, en la figura 3.23 b), se muestra el comportamiento del material hidrurado a 200 ppm de H, irradiado y sin irradiar.

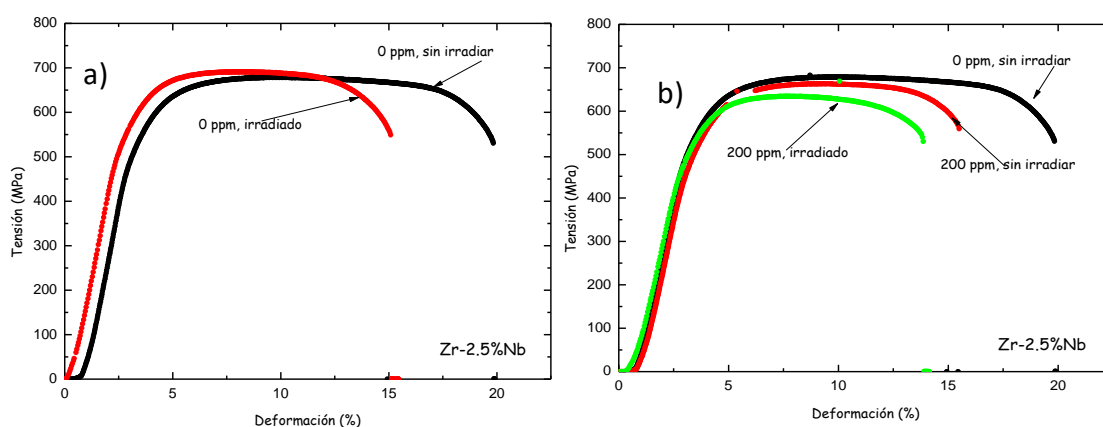


Figura 3.23: a) Curvas de tensión-deformación medidas a 25°C de Zr-2.5%Nb sin hidrurar, irradiado en RA-1 y sin irradiar, b) Curvas de tensión-deformación del material sin hidrurar, ni irradiar y del material hidrurado a 200 ppm de H, irradiado en RA-1 y sin irradiar.

Al comparar las curvas irradiadas (a la fluencia alcanzada) con las detalladas en este trabajo, en probetas sin hidrurar (ver tabla 4), se observa que el efecto generado por el daño por radiación no es suficiente a las dosis alcanzadas para lograr un endurecimiento notable (aproximadamente de un 4% en ambos casos), sin embargo, se pudo notar una disminución de la ductilidad. Esta disminución es mucho más notoria en el material sin hidrurar (aproximadamente del 40%), que la disminución de la ductilidad en el material hidrurado (aproximadamente del 7%).

A continuación, se detallarán los resultados que se obtuvieron de las probetas de Zr-2.5%pNb irradiadas en el RA-3. Este conjunto de probetas fue traccionado a temperatura ambiente y a 300°C; en la figura 3.24 se muestran las curvas obtenidas a ambas temperaturas.

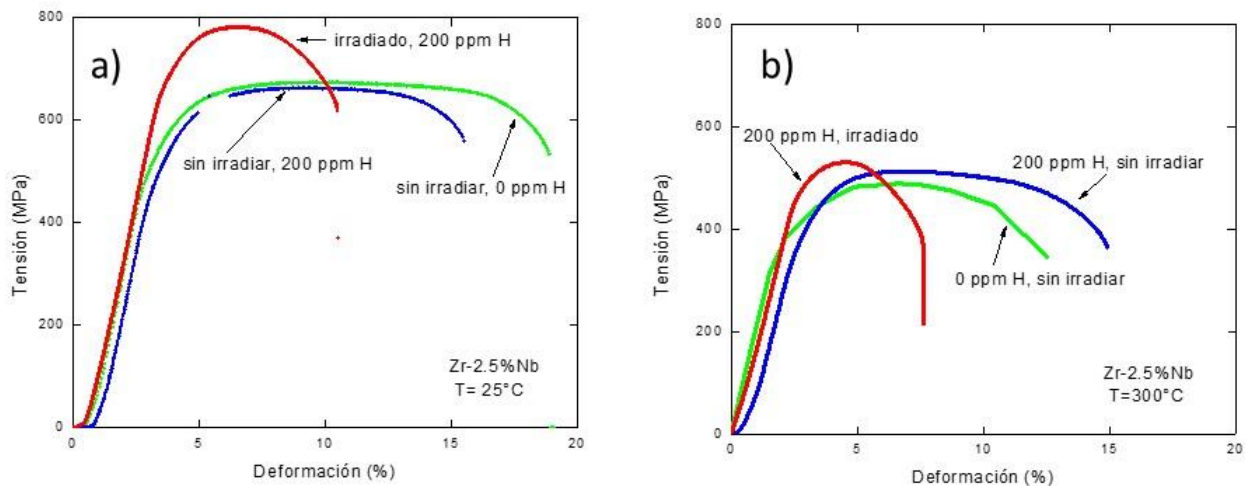


Figura 3.24: Curvas tensión- deformación de la aleación Zr-2.5%pNb (irradiadas en RA-3), a) ensayada a 25°C, b) ensayada a 300°C.

Los cambios en los valores en la tensión de fluencia ( $T_F$ ), tensión máxima ( $T_{MAX}$ ), elongación total ( $\epsilon_{tot}$ ) y en la elongación uniforme ( $\epsilon_{unif}$ ) fueron extraídos de las curvas de tensión-deformación, ver Tabla 6.

Estas muestras revelaron un aumento del endurecimiento del 35% (a temperatura ambiente) y del 10% (a 300°C) en comparación con los respectivos casos del material hidrurado a la misma concentración de hidrógeno, sin irradiar. Este comportamiento está dentro de lo esperado para este tipo de aleaciones.

Al mismo tiempo, se evidencia una disminución de la ductilidad del 35% (a 25°C) y una disminución del 60% (a 300°C).

Tabla 6: Resultados de los ensayos de tracción de muestras de Zr-2.5%pNb incluyendo los datos del material irradiado en el RA-1 y en el RA-3.

Grupo	T <sub>ensayo</sub> °C	T <sub>F</sub> MPa	T <sub>max</sub> MPa	ε <sub>unif</sub> %	ε <sub>tot</sub> %
0ppm H/sin irradiar	25	505	674	9.31	18.69
	25	440	683	8.70	20
	25	444	680	9.30	15
	25	454	673	8.9	25
	25	506	679	9.23	19.64
	300	316	489	6.67	12.53
100 ppm H/sin irradiar	25	470	679	10.30	19
	25	409	-	-	-
200 ppm H/sin irradiar	25	486	663	8.70	15.30
	25	415	663	9.30	15.00
	25	419	-	-	-
	300	392	513	7.29	14.87
0ppm de H - irradiado RA-1	25	503	691	7.4	15
100 ppm de H- irradiado RA-1	25	445	653	9.5	14
200 ppm de H- irradiado RA-1	25	477	635	7.60	14
	25	475	718	7.20	11
200 ppm de H- irradiado RA-3	25	608	781	3.10	10.91
	25	624	768	3.39	10.21
	300	482	582	2.98	5.56
	300	420	531	2.31	7.62

### 3.2.2.2 Microestructura del material irradiado

En primer lugar, se estudiaron las muestras que fueron irradiadas en el reactor RA-1; en este caso, las muestras también tienen 200 ppm de H. Se realizaron muestras para microscopía de barrido y láminas delgadas para microscopía de transmisión.

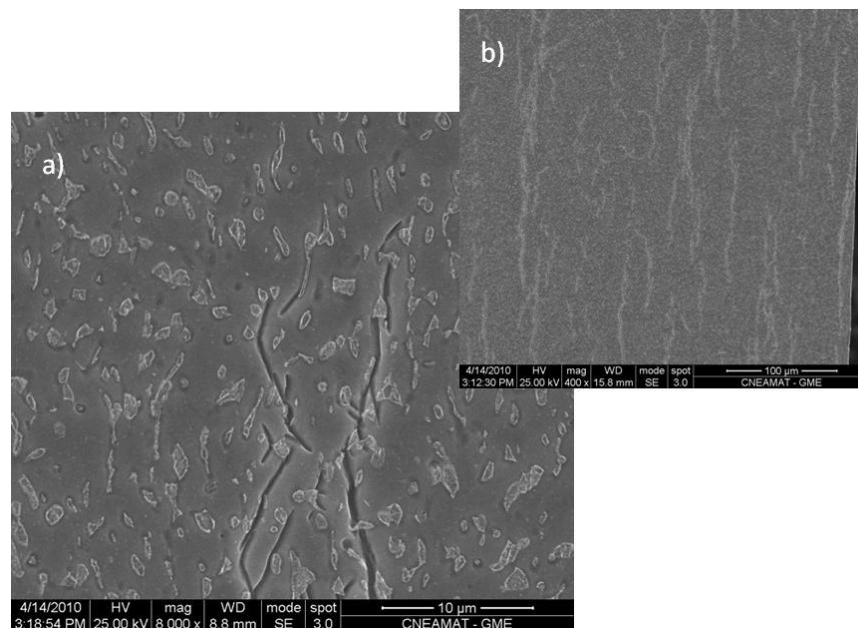


Figura 3.25: Micrografías de barrido de la aleación irradiada RA-1, con 200 ppm de H; se muestra micrografía en la dirección transversal a la dirección de tracción.

Se halló la presencia de hidruros  $\zeta$  (zeta). Estos hidruros tienen una longitud de 468 nm con una dispersión de  $\pm 10$  nm, y la relación de orientación con la matriz es  $[2-1.3]_{\zeta} // [00.1]_{\alpha-Zr}$ . También se notó la presencia de precipitados Zr (Nb, Fe)<sub>2</sub> alrededor de estos hidruros; en este caso el tamaño promedio de estos precipitados es de 4 nm con una dispersión de  $\pm 1$  nm y la relación de orientación paralela entre los ejes de zona con la matriz está dada por  $[2-2.-1]_{Zr(Nb, Fe)_2} // [00.1]_{\alpha-Zr}$  (Ver figura 3.26 a) y b)).

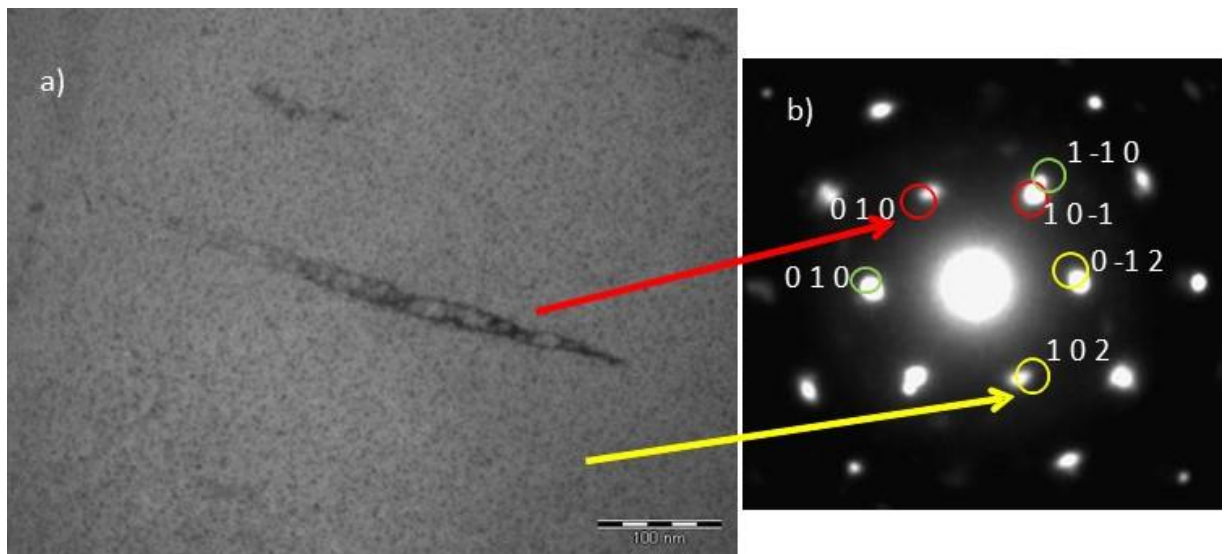


Figura 3.26: Muestra de Zr-2.5%Nb con 200 ppm de H, irradiada en RA-1 ensayada a temperatura ambiente, a) Imagen de campo claro, b) patrón de difracción correspondiente. La flecha roja muestra los spots correspondientes al hidruro  $\zeta$  (indicados con círculos rojos), la flecha amarilla muestra los spots que corresponden a Zr (Nb, Fe)<sub>2</sub> (indicados con círculos amarillos). Los spots indicados con círculos verdes corresponden al patrón de difracción de la matriz  $\alpha$ -Zr.

También se advirtió la existencia de una precipitación incipiente de hidruros  $\gamma$  (gamma); estos hidruros tienen una longitud promedio de 4 nm con una dispersión de  $\pm 1$  nm y la misma estructura cristalina que en el material sin irradiar (ver Figura 3.27).

Al igual que con la aleación anterior, no se pudieron realizar los análisis de composición correspondientes con los precipitados de Zr (Nb, Fe)<sub>2</sub> y los hidruros  $\gamma$ , debido a su pequeño tamaño.

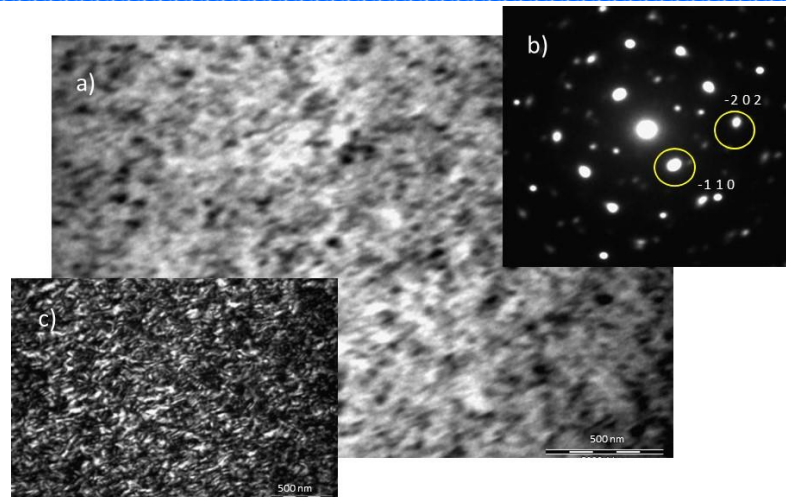


Figura 3.27: a) Imagen de campo claro del hidruro  $\gamma$  (gamma), b) Patrón de difracción correspondiente donde se indican con círculos amarillos los spots correspondientes a la estructura cristalina del hidruro  $\gamma$  (gamma), c) Imagen de campo oscuro.

Al analizar la microestructura del material hidrurado a 200 ppm de H e irradiado en el RA-3 ( $\phi=3.5 \times 10^{23} \text{ n m}^{-2}$ ) se observó tanto en el material traccionado a temperatura ambiente como a 300 °C, la presencia de los hidruros  $\zeta$  (zeta) rodeado de precipitados de segunda precipitación, como en el caso anterior.

A 25 °C, el tamaño promedio de estos hidruros a la fluencia mayor es 170 nm con una dispersión de +/- 10 nm. También se encontraron hidruros  $\gamma$  (ver Figura 3.28). La relación de orientación paralela entre los ejes de zona de este hidruro y la matriz es  $[221]_{\gamma} // [00.1]_{\alpha\text{Zr}}$ .

Al estudiar esta aleación con 200 ppm de H, irradiada en el reactor RA-3 y ensayada a 300°C se observó que el tamaño promedio del hidruro  $\zeta$  es 250 nm con una dispersión de +/- 10 nm (47% menor que en el caso del hidruro irradiado en el RA-1) (ver Figura 3.29).

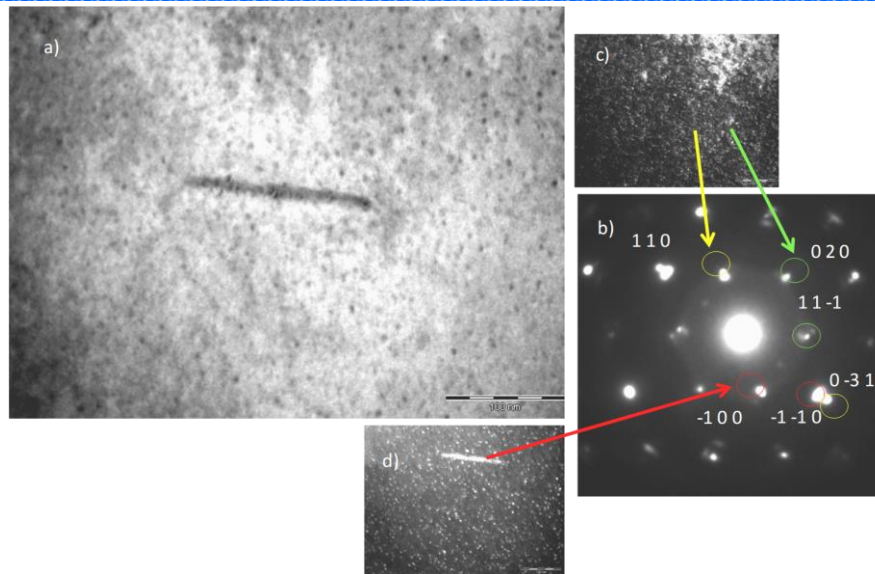


Figura 3.28: Muestra de Zr-2.5%Nb con 200 ppm de H e irradiada RA-3, ensayada a 25 °C, a) Imagen de campo claro, b) Patrón de difracción correspondiente donde con la flecha roja se indican los spots relacionados con el hidruro  $\zeta$ , la flecha verde con los hidruros  $\gamma$  y la flecha amarilla con los precipitados de Zr (Nb, Fe)<sub>2</sub>, c) d) los respectivos campos oscuros.

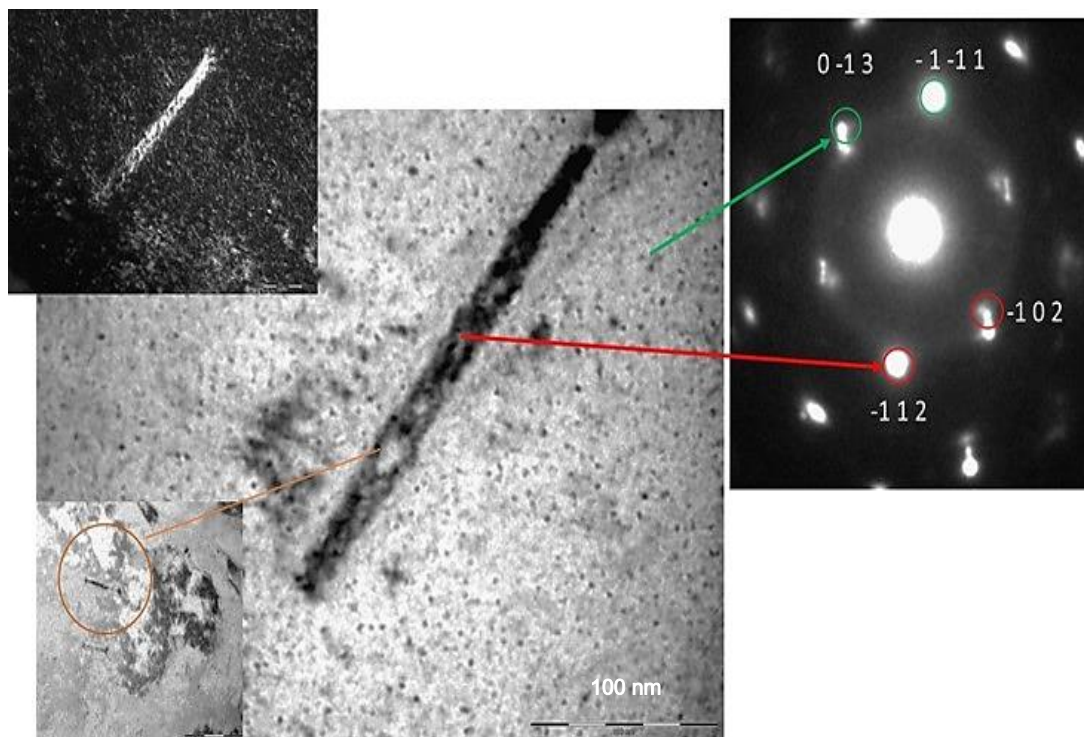


Figura 3.29: Muestra de Zr-2.5%Nb con 200 ppm de H e irradiada RA-3, ensayada a 300 °C. Se observa la imagen de campo claro a menor magnificación y el hidruro  $\zeta$  a mayor aumento, también se halló la imagen de campo oscuro y el patrón de difracción correspondiente donde con la flecha roja se indican los spots relacionados con el hidruro  $\zeta$  (indicados con círculos rojos) y la flecha verde con los precipitados de Zr (Nb, Fe)<sub>2</sub> (indicados con círculos verdes).

Otra diferencia que se encontró (en las muestras irradiadas en RA-3) es la presencia de la fase  $\omega$ -Zr, conjuntamente con los hidruros  $\gamma$ , en este caso del material sometido a 300°C para traccionar (ver Figura 3.30). Esta fase se generó como producto de la descomposición de la fase  $\beta$  cuando se irradió a una fluencia de 0.08 dpa. A menor fluencia, como en el caso de la irradiación en el reactor RA-1 (0.004 dpa), esta fase no se formó. Esta fase precipita a temperaturas inferiores a 525°C y se caracteriza por ser una fase pobre en Nb y Fe [107]. La fase  $\omega$ -Zr tiene una relación de orientación paralela entre los ejes de zona con la matriz de  $[5-4.0]_{\omega\text{-Zr}} // [00.1]_{\alpha\text{-Zr}}$ .

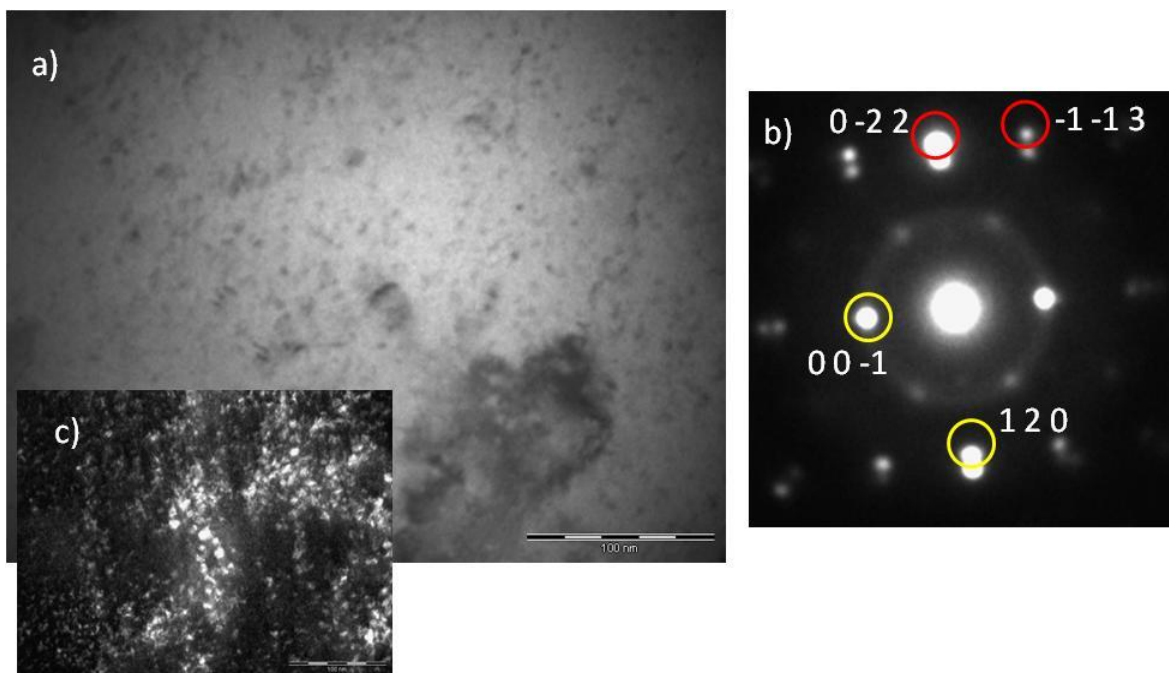


Figura 3.30: a) Imagen de campo claro de la fase  $\omega$ -Zr, b) el patrón de difracción correspondiente donde se observan, en círculos amarillos los spots que corresponden a la  $\omega$ -Zr y en círculos rojos los que están relacionados con la estructura cristalina de  $\gamma$ .

También se observó la existencia de precipitados  $\beta$ -Nb (ver Figura 3.31). El tamaño promedio de estos precipitados es de 236 nm con una dispersión de +/- 10

nm. Y su relación de orientación paralela entre los ejes de zona de estos precipitados y la matriz viene dada por la relación  $[011]_{\beta\text{-Nb}} // [1 -1.1]_{\alpha\text{-Zr}}$ .

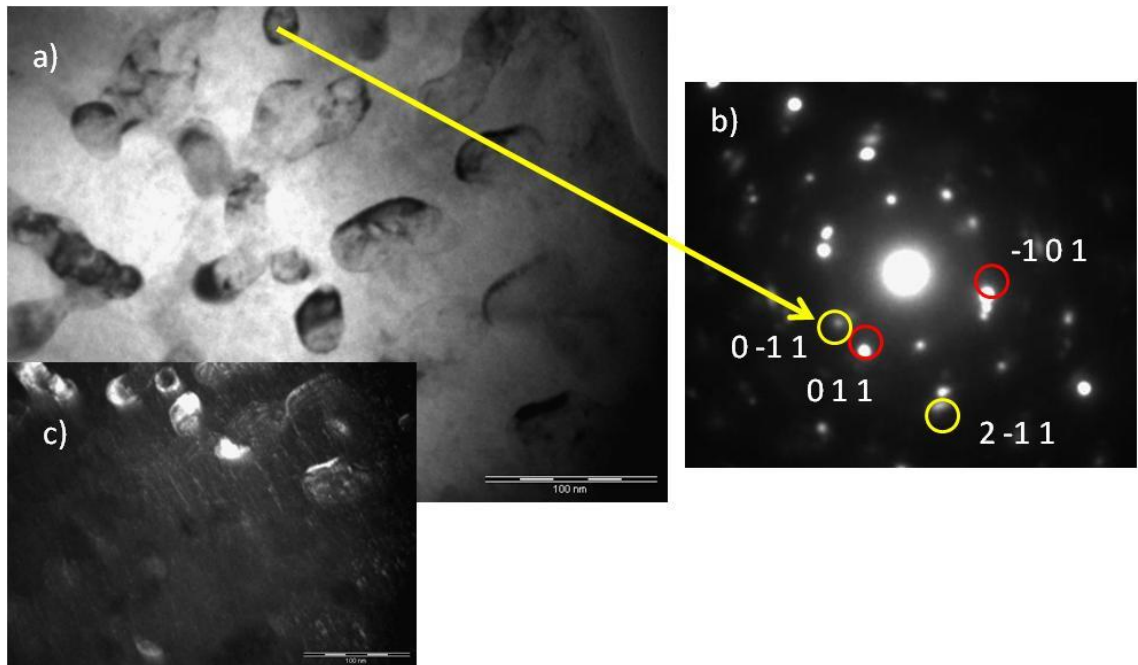


Figura 3.31: a) Imagen de campo oscuro de precipitados  $\beta\text{-Nb}$ , b) Patrón de difracción correspondiente. La flecha amarilla señala los spots que se corresponden al precipitado y que fueron indicados con círculos amarillos. Los spots indicados con círculos rojos se relacionan con la estructura cristalina de la matriz  $\alpha\text{-Zr}$ .

### 3.2.2.3 Análisis de Resultados

#### 1° Parte: Zr-2.5%pNb Irradiado a 0.004 dpa (RA-1)

Al analizar el comportamiento de las curvas tensión-deformación del material sin hidrurar irradiado a 0.004 dpa y sin irradiar, como el comportamiento del material hidrurado a 200 ppm de H irradiado y sin irradiar se halló que el efecto generado por el daño por radiación a las dosis alcanzadas no fue suficiente para lograr un notable endurecimiento. Sin embargo, sí se pudo notar una disminución de la ductilidad. Esta disminución es mucho más considerable en el material sin hidrurar (aproximadamente

del 40%), que la disminución de la ductilidad en el material hidrurado (aproximadamente del 7%).

Al igual que en la aleación anterior se hallaron hidruros  $\zeta$  (zeta). Estos precipitados tienen un tamaño mayor si se lo compara con el material sin irradiar y la relación de orientación entre este hidruro y la matriz es diferente a la hallada en el material sin irradiar. También se observó, rodeando a estos hidruros, una precipitación incipiente de hidruros  $\gamma$  (gamma), de tamaño similar al que se notó en el material sin irradiar.

Uno de los cambios microestructurales producidos por el daño por radiación es la presencia de precipitados de  $Zr(Nb, Fe)_2$ . Estos afectan la forma en que el daño por radiación evoluciona con el tiempo y por lo tanto, afecta los cambios en las propiedades del material [20]. Este precipitado, al igual que en la aleación anterior, se encontró rodeando al hidruro  $\zeta$  (zeta) y su tamaño promedio es ligeramente menor que en el caso anterior. Según la literatura, se tiende a estar de acuerdo en que las fases de Laves pierden su hierro muy rápidamente durante la irradiación cualquiera que sea su contenido inicial de Fe. [108]. Al contener Nb, el H podría tender a ir hacia ellas disminuyendo el H en la matriz, especialmente a bajas dosis [94].

### ***2° Parte: Zr-2.5%pNb Irradiado a 0.08 dpa (RA-3)***

Al traccionar el material hidrurado a 200 ppm de H e irradiado a 0.08 dpa y el material sin irradiar, se halló un aumento del endurecimiento del material irradiado con respecto al material sin irradiar del 35% a 25°C y del 10% a 300°C.

En lo que respecta a la ductilidad, se notó una disminución del 35% a temperatura ambiente y del 60% a 300°C. Este comportamiento no es el esperable en este tipo de aleaciones, ya que se supondría que el material traccionado a 300°C sería más dúctil que el traccionado a temperatura ambiente.

En las microestructuras analizadas en estos casos se reconocieron distintas fases. Lo primero que se halló fue la presencia de hidruros  $\zeta$  (zeta); estos hidruros a diferencia de los hidruros irradiados en el RA-1, tienen un tamaño mucho menor. La afinidad por el H de los SSP como  $Zr(Nb, Fe)_2$ , será mayor si posee un alto contenido de Nb y, por el contrario, el H será rechazado si el SSP posee un alto contenido de Fe [94]. El tamaño de los hidruros  $\zeta$  es menor en el material irradiado a 0,08 dpa, posiblemente porque el H es absorbido por los SSP; y estos poseen un alto contenido de Nb producto de la migración del mismo como consecuencia de la mayor dosis de irradiación.

También se pudo observar la presencia de hidruros  $\gamma$  (gamma); estos hidruros se encuentran en una relación de orientación distinta en comparación al material irradiado en el reactor RA-1. Y, si bien por su pequeño tamaño se hace muy dificultoso medirlos, en las figuras 3.29 y 3.30 se puede notar que son ligeramente más grandes.

Otra fase que fue encontrada, es la fase  $\omega$ . La presencia de esta fase contribuye a aumentar el endurecimiento en el material. Esta fase puede generarse por la descomposición de la fase  $\beta$ , a través de tratamientos térmicos o bien por irradiación. En el primer caso tienen forma cuboide y en el segundo caso forma esférica [10]. En nuestro caso es por la irradiación y generan un endurecimiento mayor.

A su vez se advirtió, en esta aleación, la presencia de pequeños precipitados de fase  $\beta$ -Nb. Su tamaño promedio es similar a la aleación sin irradiar a las dosis

alcanzadas. La relación de orientación entre la matriz y el precipitado es la esperable. La importancia de estos precipitados ricos en Nb es que mejora el rendimiento con respecto a la corrosión y la estabilidad dimensional [21].

Al igual que en la aleación anterior, la degradación de las propiedades mecánicas se produjo entre otros factores por cambios microestructurales a nano-escala, generando un fuerte aumento de la resistencia a la tracción máxima. El endurecimiento en este caso se basa en la interacción de las dislocaciones móviles con los defectos producidos por la irradiación. (ver apéndice 2).

En la Figura 3.32 se ha representado las curvas obtenidas de la tracción a 25°C para una misma concentración de H y a distintas fluencias en Zr-2.5%pNb. En ellas se advierte la componente aditiva del endurecimiento por irradiación que se va acentuando a medida que aumenta la fluencia, con el correspondiente endurecimiento por el contenido de hidrógeno. De esta manera, se considera que hay un efecto “suma” entre el daño por hidrógeno y el daño por radiación. También se puede observar que, a las fluencias trabajadas, el daño por radiación causaría mayor degradación de las propiedades mecánicas que el daño por hidrógeno, en especial en estos casos donde se ve que la presencia del hidruro  $\zeta$  (zeta), al ubicarse en ciertos planos preferenciales, contribuyen a minimizar el endurecimiento. Cherubin et. al (2022) estudiaron el endurecimiento del Zr-2.5%pNb sin hidrurar y Zr-2.5%pNb hidrurado con hidruros  $\delta$  a las mismas fluencias, determinando que la densidad de defectos evoluciona de

diferente manera en cada caso bajo irradiación evidenciando un comportamiento distinto en las propiedades mecánicas del hidruro  $\delta$  bajo irradiación [109].

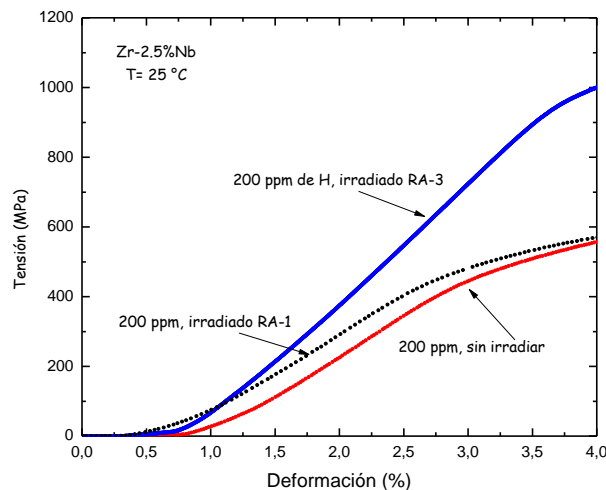


Figura 3.32: Curvas de tracción de Zr-2.5%pNb con 200 ppm de H, sin irradiar e irradiado a diferentes dosis

En la figura 3.33 se representa la ductilidad del Zr-2.5%pNb con 200 ppm de H, no irradiado e irradiado en el reactor RA-3 a 25°C y a 300°C.

Se observa que la elongación total a distintas temperaturas no varía demasiado en el caso del material sin irradiar y pero es del 50% aproximadamente, en el caso del material irradiado a distintas temperaturas. Sin embargo, si analizamos el comportamiento de la elongación total entre el material irradiado y sin irradiar a la misma temperatura se observa que el fenómeno es del 30% aproximadamente a temperatura ambiente y del 55% aproximadamente a 300°C. En lo que respecta a la elongación uniforme a distintas temperaturas en ambos casos la diferencia es de aproximadamente del 20%. Si estudiamos la elongación uniforme entre el material

irradiado y sin irradiar a cada temperatura, nos encontramos que la diferencia en ambos casos es del 60% aproximadamente.

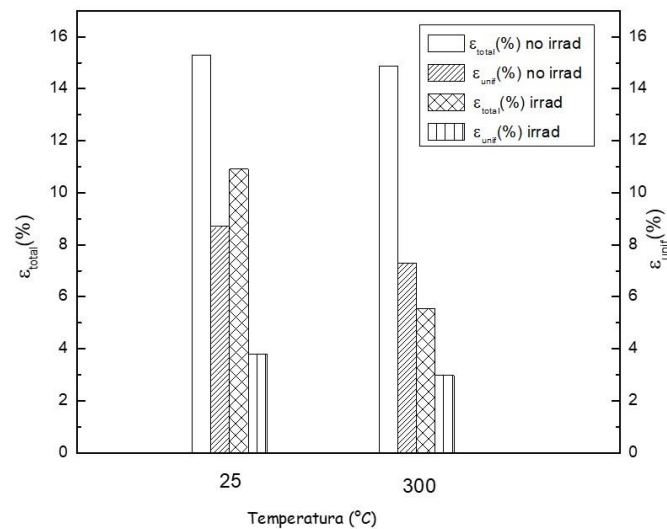


Figura 3.33: Comparación de la ductilidad de Zr-2.5%pNb hidruado e irradiado y no irradiado a 25°C y 300°C.

Se concluye que este fenómeno está relacionado con la orientación de los hidruros y con los cambios nano-estructurales, en especial, si los hidruros se encuentran en planos perpendiculares a la dirección de tracción.

### 3.3 Análisis comparativo entre ambas aleaciones

Durante las últimas décadas, se han desarrollado materiales para vainas de elementos combustibles que contienen Nb, dado que exhiben un rendimiento superior al de las aleaciones convencionales Zircaloy-2 y Zircaloy-4 [63, 72, 110, 111]. Uno de los objetivos de esta tesis es analizar cómo se degradan las propiedades mecánicas en Zr-1%pNb y Zr-2.5%pNb producto del efecto combinado del daño por radiación y el daño por hidrógeno. Contrastar lo que pasa en cada una de ellas a las dosis y

concentraciones de hidrógeno trabajadas permite aportar al conocimiento de cuál de ellas responde más favorablemente a las condiciones en servicio.

Hay que destacar que ambas aleaciones tienen una microestructura similar y una composición parecida. El comportamiento del Zr-1%pNb hidrurado sin irradiar presenta características anómalas al que generalmente se esperaría en estas aleaciones. Ni a temperatura ambiente o a temperatura del reactor de potencia se observa endurecimiento con respecto al material sin hidrurar. En relación a la aleación Zr-2.5%pNb, a ambas temperaturas tampoco se advierte un endurecimiento significativo, incluso cuando se varió la concentración de hidrógeno y se realizaron ensayos a temperatura de reactor.

Si contrastamos el comportamiento del endurecimiento entre ambos materiales hidrurados e irradiados a la misma fluencia ( $3,5 \times 10^{23} \text{ n m}^{-2}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ), con respecto al mismo material hidrurado a la misma concentración se advierte que en el caso del Zr-1%pNb hay un incremento de la tensión de fluencia y de la tensión máxima del 67% a temperatura ambiente y del 75% a 300°C. Sin embargo, este incremento para la aleación Zr-2.5%pNb bajo las mismas condiciones sería bastante menor (35% a 25°C y del 10% a 300°C).

La microestructura es la que estaría afectando en ambos casos, el endurecimiento. En el caso sin irradiar el hidruro  $\zeta$ , es más pequeño en la aleación Zr-1% pNb y se ubican en los planos  $(0\ 0\ 0\ 1)_{\alpha\text{-Zr}}$  y, en el caso del Zr-2.5%pNb, en los planos  $(-1\ 1\ 0\ 1)_{\alpha\text{-Zr}}$ . También es cierto que, en la aleación con mayor cantidad de Nb, aparece la presencia de otro hidruro conocido como  $\gamma$  en los planos  $(-1\ 1\ 0\ 1)_{\alpha\text{-Zr}}$ . A su vez, se observó la presencia de precipitados  $\beta\text{-Nb}$ .

Por el contrario, en el caso irradiado, el hidruro  $\zeta$  es más pequeño en Zr-2.5%pNb, y, tanto los precipitados de segunda fase (SPP), como los precipitados  $\beta$ -Nb, poseerían una mayor afinidad con el H.

Actualmente, se cree que la presencia de precipitados cada vez más ricos en Nb disminuye la densidad de lazos tipo- $\langle a \rangle$  [10]. Yang et. al (2020) observaron que en este tipo de estructuras HCP, como las aleaciones de circonio, la orientación cristalina juega un rol importante en el endurecimiento cuando la aleación está irradiada. La ubicación preferencial de los lazos  $\langle a \rangle$ , en las direcciones [10.0] y [11.0] es mucho mayor que en la dirección [00.1] por lo que las dislocaciones se activan más fácilmente en los planos prismáticos, modificando consecuentemente las propiedades mecánicas [112].

En la aleación de Zr-1%pNb tanto los hidruros como las partículas de segunda precipitación se encuentran en mayoritariamente en los planos basales. En cambio, en la aleación Zr-2.5%pNb se hallan, primordialmente en los planos prismáticos. Además, en esta última aleación se hallan precipitados  $\beta$ -Nb.

Si se compara el comportamiento de la ductilidad de ambas aleaciones hidruradas, sin irradiar para cada temperatura (ver figura 3.34), se advierte que la elongación total a 25°C entre las dos aleaciones es similar (6% aproximadamente) y que, tampoco hay una diferencia significativa a 300°C (10% aproximadamente). Por lo cual no hay una variación relevante con la temperatura. Si ahora estudiamos el comportamiento de la elongación uniforme se advierte que es más notoria a 300°C en el caso del Zr-1%pNb. Para el caso del Zr-2.5%pNb, la elongación uniforme a ambas temperaturas es de aproximadamente el 20%.

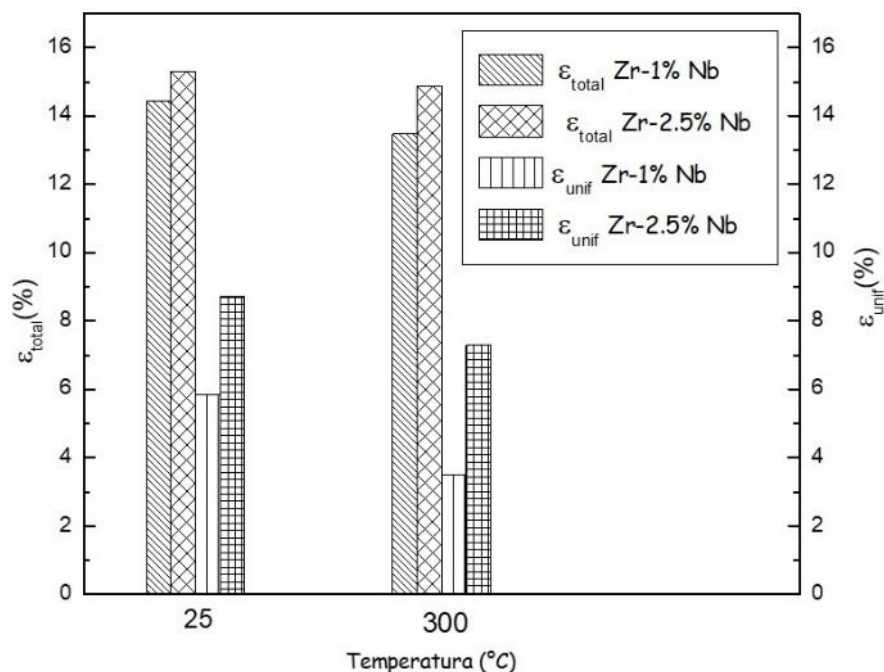


Figura 3.34: Comparación de la ductilidad ambas aleaciones sin irradiar a 25°C y 300°C.

Al estudiar qué ocurre con la elongación no uniforme se observa que para el Zr-1%pNb es mayor a 300°C, En lo que respecta a la aleación de Zr-2.5%pNb, la elongación no uniforme es similar a ambas temperaturas de alrededor del 60%.

En la Figura 3.35 se compara la ductilidad entre ambos materiales hidrurados e irradiados. A temperatura ambiente, la elongación total entre las aleaciones es de 50% aproximadamente, sin embargo, a 300°C es bastante menor (20% aproximadamente).

En lo relacionado, a la elongación uniforme a 25°C es de 60% y a temperatura de reactor es de 80%, exactamente al revés que en la elongación total.

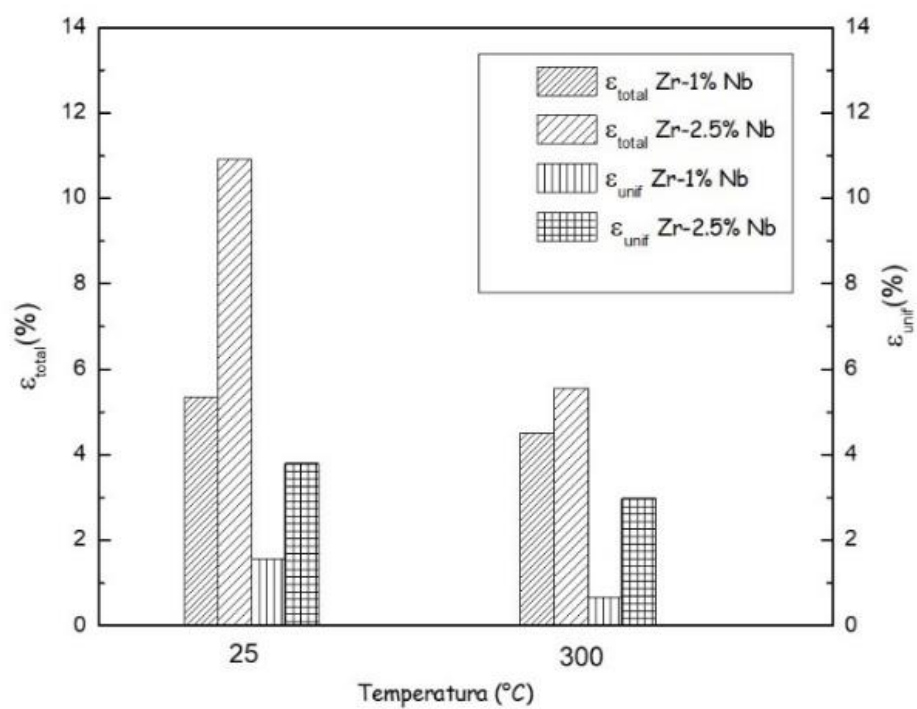


Figura 3.35: Comparación de la ductilidad de ambas aleaciones, con 200 ppm de H, irradiado a 0.08 dpa a 25°C y a 300°C.

---

## Conclusiones

En el presente trabajo, se analizaron 2 aleaciones. Una de ellas es la aleación Zr-1%pNb y la otra es la aleación Zr-2.5%pNb.

Para la aleación Zr-1%pNb se realizaron ensayos mecánicos a 25°C y 300°C y estudios microestructurales de dicho material hidrurado con 200 ppm de hidrógeno, no irradiado e irradiado (0.08 dpa). También, se estudió el comportamiento de la aleación Zr-2.5%pNb de dos formas distintas. En la primera parte se realizaron ensayos de tracción a 25°C, a distintas concentraciones de hidrógeno, no irradiado e irradiado (0.004 dpa). En una segunda parte, se realizaron ensayos de tracción a 25°C y a 300°C a la misma concentración de hidrógeno que en la aleación anterior sin irradiar e irradiado (0.08 dpa) y se analizó la microestructura de la aleación Zr-2.5%pNb para cada caso.

✚ Se reporto por primera vez la presencia del hidruro  $\zeta$  en aleaciones de Zr-Nb, si bien ya había sido observado en la aleación Zry-4 por Zhao y colaboradores.

✚ Se caracterizó cristalográficamente por primera vez este hidruro tanto en el material sin irradiar como en el material irradiado a diferentes fluencias neutrónicas.

✚ En Zr- 1%pNb sin irradiar, no se observaron cambios significativos en el endurecimiento y ductilidad a temperatura ambiente. A 300°C se apreció un ligero aumento de la ductilidad de la aleación hidrurada. Este comportamiento anómalo

podría atribuirse al tipo de hidruro y su posible orientación en la matriz. En cambio, en el material irradiado, se observó una gran disminución de la ductilidad y un gran aumento del endurecimiento a ambas temperaturas, sugiriendo un reordenamiento del hidruro  $\zeta$ .

✚ La presencia de cambios microestructurales debido al daño por radiación se comportó según el modelo de barreras dispersas.

✚ En Zr-2.5%pNb se observó la presencia del hidruro  $\zeta$  y del hidruro  $\gamma$ , siendo el primero de mayor tamaño, dado que nuclea primero.

✚ Al aumentar la fluencia (de 0.004 a 0.08 dpa) disminuyó el tamaño promedio del hidruro  $\zeta$  en un 45% aproximadamente. En el material irradiado, se encontró precipitados de Zr (Nb, Fe)<sub>2</sub> rodeando al hidruro  $\zeta$ . Estos precipitados son fases de Laves que pierden Fe durante la irradiación, favoreciendo que el hidrógeno tienda a ir hacia estos precipitados que contienen Nb.

✚ El hidruro  $\zeta$  encontrado en las aleaciones de Zr-1%pNb y Zr-2.5%pNb explica por qué el efecto que genera la hidruración es menos importante que el efecto que genera el daño por radiación, aun a bajas fluencias neutrónicas.

✚ A la fluencia de 0.08 dpa, en ambas aleaciones, se encontró precipitados de fase  $\omega$ -Zr y precipitados de Zr (Nb, Fe)<sub>2</sub>. Se determinó que este último precipitado no es coherente con la matriz de  $\alpha$ -Zr, a pesar de que tiene una estructura cristalina HCP.

## **Sugerencias para futuros trabajos**

- Realizar ensayos mecánicos con nuevas técnicas, como nanoidentación, para profundizar cómo afecta el hidruro  $\zeta$  las propiedades mecánicas del circonio a mayores fluencias.
  
- Estudiar la relación del hidruro  $\zeta$  con la temperatura y su influencia en la formación de otros hidruros, utilizando técnicas de caracterización como rayos x, sincrotrón y haces neutrónicos.
  
- Estudiar el comportamiento de los precipitados ricos en Fe y su interacción con el hidrógeno en las aleaciones de circonio a altas fluencias.
  
- Realizar irradiaciones a mayores dosis para determinar el rango de validez de la aditividad de los mecanismos de endurecimiento, en especial en Zr-1%pNb, como aleación candidata a reemplazar las actuales en diferentes componentes nucleares.

---

## Referencias

- [1] Zinkle S. J, Busby J.T, Structural materials for fission & fusion energy, Mater Today, 2008, 12 (11): 12-19. [https://doi:10.1016/s1369-7021\(09\)70294-9](https://doi:10.1016/s1369-7021(09)70294-9).
- [2] Matzke H.J, Radiation damage effects in nuclear materials, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interaction with Materials and. Atoms, 1992,65 (1-4): 30-39. [https://doi:10.1016/0168-583x\(92\)95010-o](https://doi:10.1016/0168-583x(92)95010-o).
- [3] Bair J, Asle Zaeem M, Tonks M, A review on hydride precipitation in Zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials, 2015, 466: 12-20. <https://doi:10.1016/j.jnucmat.2015.07.014>
- [4] Liang J, Zhang M, Ouyang Y, Yuan G, Zhu J, Shen J, Daymond M.R, Contribution on the phase equilibria in Zr-Nb-Fe system, Journal of Nuclear Materials, 2015, 466: 627-633. <https://doi:10.1016/j.jnucmat.2015.09.005>.
- [5] Topping M, Harte A, Ungar T, Race CP, Dumbill S, Frankel P, Preuss M. The effect of irradiation temperature on damage structures in proton-irradiated Zirconium alloys. Journal of Nuclear Materials, 2019, 514: 358-367. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.12.006>.
- [6] Yu H, Yao Z, Idress Y, Zhang HK, Kirk MA, Daymond MR. Accumulation of dislocation loops in the  $\alpha$  phase of Zr Excel alloy under heavy ion irradiation. Journal of Nuclear Materials, 2017, 491: 232-241. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.04.038>.
- [7] Nordlung K, Zinkle S, Sand A, Granberg HF, Averbach R, Stoller R, Suzudo T, Malerba L, Banhart F, Weber W, Willaime F, Dudarev SL, Simeone D. Primary radiation damage: A review of current understanding and models, Journal of Nuclear Materials, 2018, 512: 450-479. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.10.027>.
- [8] Grossbeck ML, Mazias PJ, Rowcliffe AJ, Modeling of strengthening mechanisms in irradiated fusion reactor first wall alloys, Journal of Nuclear Materials, 1992, 191-194(B): 808-812. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(92\)90584-8](https://doi.org/10.1016/0022-3115(92)90584-8).

- [9] Pokor C, Averty X, Brèchet Y, Dubuisson P, Massoud JP, Effect of irradiation defects on the work hardening behavior, *Scripta Materialia*, 2004, 50 (5): 597– 600. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.11.029>.
- [10] Dong Q, Yao HZ, Daymond MR, Irradiation damage and hardening in pure Zr and Zr-Nb alloys at 573 K from self-ion irradiation, *Materials and Design*, 2019, 161: 147-159. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.11.017>.
- [11] Vazquez C, Fortis AM, Bozzano P. Comparison of Mechanical Properties of Zr-1%Nb and Zr-2.5%Nb Alloys. In: International Congress of Science and Technology of Metallurgy and Materials, SAM-CONAMET 2013. Puerto Iguazu. Argentina. August 20-23. 2013. *Procedia Materials Science*, 2015, 8: 478-485. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.099>.
- [12] Holt R.A, In-reactor deformation of cold-worked Zr-2.5Nb pressure tubes, *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 372: 182-214. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.02.017>.
- [13] Kaplar E, Yegorova L, Lioutov K, Konobeyev A, Jouravkova N, Smimov V, Goryachev A, Prokhorov V, Makarov O, Yeremin S, Svyatkin A, International Agreement Report: Mechanical Properties of Un irradiated and Irradiated Zr-1% Nb Cladding. U.S. Nuclear Regulatory Commission Washington DC. 2001.
- [14] Garat V, Denble D, Dunn B, Mardon JP, Quantification of the margins provided by M5 cladding in accidental condition. In: 2012 Top Fuel Reactor Fuel Performance. Manchester. United Kingdom. September 2-6.2012. Top Fuel 2012 Transient Fuel Behaviour. European Nuclear Society. Brussels. Belgium. 2012
- [15] Ells C.F, Hydride precipitates in zirconium alloys (A review), *Journal of Nuclear Materials*, 1968, 28:129-151. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(68\)90021-4](https://doi.org/10.1016/0022-3115(68)90021-4).
- [16] Huang J.H., Huang S.P, Effect of hydrogen contents on the mechanical properties of Zircaloy-4, *Journal of Nuclear Materials*, 1994, 208: 166-179. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)90208-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90208-9).

- [17] Harte A, Griffiths M, Preuss M, The characterization of second phases in the Zr-Nb and Zr-Nb-Sn-Fe alloys: A critical review, *Journal of Nuclear Materials*. 2018, 505: 227-239. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.03.030>.
- [18] Bair J, Zaeem MA, Schwen D, Formation path of  $\delta$  hydrides in zirconium by multiphase field modeling, *Acta Materialia*, 2017, 123: 235-244. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.10.056>.
- [19] Doriot S, Onimus F, Gilbon D, Mardon J-P, Bourlier F, Transmission electron microscopy study of second phase particles irradiated by 2MeV protons at 350 °C in Zr alloys, *Journal of Nuclear Materials*, 2017, 494: 398-410. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.020>.
- [20] Adrych-Brunning A, Gilbert MR, Sublet J-Ch, Harte A, Race CP, Modelling the interaction of primary irradiation damage and precipitates: Implications for experimental irradiation of zirconium alloys, *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 498: 282-298. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.10.022>.
- [21] Francis E, Babu RP, Harte A, Martin TL, Frankel P, Jadernas D, Romero J, Hallstadius L, Bagot PAJ, Moody MP, Preuss M, Effect of Nb and Fe on damage evolution in a Zr-alloy during proton and neutron irradiation, *Acta Materialia*, 2019, 165: 603-614. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.021>.
- [22] Khatamian D, Solubility and partitioning of hydrogen in metastable Zr-based alloys used in the nuclear industry, *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 293-295: 893-899. [https://doi.org/10.1016.S0925-8388\(99\)00388-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00388-6).
- [23] Silva Ch, Leonard K, Trammel M, Bryan Ch, Characterization of different forms of Zr-2.5Nb samples before and after neutron irradiation, *Materials Science & Engineering A*, 2018, 716:296-307. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.059>.
- [24] Nordlung K, Zinkle S, Sand A, Granberg F, Averbach R, Stoller R, Suzudo T, Malerba L, Banhart F, Weber W, Willaime F, Dudarev S, Primary radiation damage: A review of current understanding and models, *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 512: 450-479. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.10.02>.

---

[25] Robinson M.T, Basic physics of radiation damage production, Journal of Nuclear Materials, 1994, 216:1-28. [https://doi:10.1016/0022-3115\(94\)90003-5](https://doi:10.1016/0022-3115(94)90003-5).

[26] Stoller R, Primary Radiation Damage Formation, Amsterdam Netherlands, Elsevier. Ltd., 2012, 293-332.

[27] Vazquez C, Influencia de los Hidruros en el Comportamiento Mecánico bajo Irradiación de Circonio y Zircaloy-4 [tesis]. Buenos Aires: Universidad Nacional de General San Martín-Comisión Nacional de Energía Atómica- Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato". 2006.

[28] Norgett M. J; Robinson M.T., Torrents I.M, A proposed method of calculating displacement dose rates, Nuclear Engineering Design, 1975,33: 50-54.

[29] Robinson M.T., Torrents I.M., In Radiation-Induced Voids in Metals, U.S. AEC CONF-710601, 1972, 739-756.

[30]. Brinkman J, On the Nature of Radiation Damage in Metals, Journal of Applied Phys. 1954, 25: 961-970.

[31]. Foreman A.J.E, Phytian W.J, English C.A, The direct recombination of interstitial atoms and vacancies in an irradiation damage cascade, Philos. Mag. 1992, A66: 671.

[32] Averback R.S, Atomic displacement process in irradiated metals, Journal of Nuclear Materials, 1994, 216: 49-62. [https://doi:10.1016/0022-3115\(94\)90006-x](https://doi:10.1016/0022-3115(94)90006-x).

[33] Luft A, Microstructural processes of plastic instabilities in strengthened metals, Prog. Mater. Sci, 199, 35: 97-113.

[34] Zinkle S.J., Radiation-Induced Effects on Microstructure, En: Konings R.J.M (cd.) Comprehensive Nuclear materials, 2012, 1:65-98. Amsterdam Elsevier Ltd.

[35] Singh B.N, Ghoniem N.M, Trinkaus H, Experiment-based modeling of hardening and localized plasticity in metals irradiated under cascade damage conditions, Journal of Nuclear Materials, 2002, 307-311: 159-170.

- [36] Diehl J, Seidel G.P, Radiation Damage in Reactor Materials, Vol 1. Proc. Symp. (International Atomic Energy Agency, Viena, 1969: 187.
- [37] Blewitt T, Colman R, Low temperature deformation of Copper single crystals, Phys Rev, 1951, 82: 760.
- [38] Blewitt T, Colman R, Jamison R, Redman J, Radiation hardening of copper single crystals, Journal of Nuclear Materials, 1960, 2: 277.
- [39] Seeger A., On the theory of Radiation Damage and Radiation Hardening, Proc. Second. International Conf. on Peaceful uses of Atomic Energy, Ginebra, 1958: 250-273.
- [40]. Orowan E, Dislocations in Metals, AIME, New York, 1954: 131.
- [41] Holmes D.K, The interaction of Radiation with Solids, North-Holland, Ámsterdam, 1964: 147.
- [42] Cogez L, Li W, Woo O.T, Mechanical Properties of Zircaloy-2 Neutron Irradiated To High Fluence, CNL Nuclear review, 2017, 6: 221-230. <https://doi.org/10.12943/CNR.2017.00011>.
- [43] Ribis J, Doriot S, Onimus F, Shape, orientation relationships and interface structure of beta-Nb nano-particles in neutron irradiated zirconium alloys, Journal. of Nuclear Materials, 2018, 511: 18-29.
- [44] Uberuaga B.P, Martinez E, Perez D, Voter A, Discovering mechanisms relevant for radiation damage evolution, Comp. Mater. Sci, 2018, 147: 282-292.
- [45] Adrych-Brunning A, Gilbert M.R, Sublet J-Ch, Harte A., Race C.P., Modelling the interaction of primary irradiation damage and precipitates: Implications for experimental irradiation of zirconium, Journal of Nuclear Materials, 2018, 498:282-289. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.10.022>.
- [46] Jang K-N, Kim K-T, The effect of neutron irradiation on hydride reorientation and mechanical property degradation of zirconium alloy cladding, Nuclear Engineering and Technology, 2017, 49(7): 1472-1482. <https://doi.org/10.1016/j.net.2017.05.006>.

[47] Tewari R, Krishna K.V.M, Neogy S, Zirconium and its Alloys: Properties and Characteristics, En: Lemaigman C, Comprehensive Nuclear Materials, (2da. Ed.), Elsevier, India, 2020: 1-19. <https://doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.11735-7>.

[48] Banerjee S, Mukhopadhyay P, Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys, Elsevier, Amsterdam, 2007 (1era Ed.). ISBN: 13: 978-0-08-42145-2.

[49] JEMS Electron Microscopy Software Jave Version: 48431U2019b04. Stadelmann, 2014-2019. JEMS-SWISS.

[50] Carter T.J, Cornish L.A, Hydrogen in metals, Engineering Failure Analysis, 2001, 8: 113-121.

[51] Bair J, Zaeem MA, Tonks M. A review on hydride precipitation in Zirconium alloys. Journal of Nuclear Materials. 2015; 466: 12-20. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.07.014>

[52] McMinn A, Darby E.C, Schofield J.S, The Terminal Solid Solubility of Hydrogen in Zirconium Alloy, En: Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium,, ASTM STP 1354, Sabol G.P, Moan G.D, Eds, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2000: 173-195.

[53]. Bair J, Asle Zaeem M, Schwen D., Formation path of  $\delta$  hydrides in zirconium by multiphase field modeling, Acta Materialia, 2017, 123: 235-244.  
<https://doi:10.1016/j.actamat.2016.10.056>.

[54] Zuzek E, Abriata J.P, San Martin A, The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1990, 11 (4): 385-395.

[55] Zhao Z, Morniroli JP, Legris A, Ambard A, Khin Y, Legras L, Blat-Yrieix M, Identification and characterization of a new zirconium hydride, Journal of Microscopy. 2008; 232 (3): 410-421. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2008.02136>.

[56] Zhao Z, Blat-Yrieix M, Morniroli J-P, Legris A, Thuinet L, Kihn Y, Ambarrd A, Legras L. Characterization of Zirconium Hydrides and Phase Field Approach to a Mesoscopic-Scale Modeling of Their Precipitation. En: *Zirconium in the Nuclear Industry: 15th International*

---

*Symposium*. June 24-27.2007. Oregon. USA. STP 1505 Zirconium in the Nuclear Industry; 15th International Symposium. West Conshohocken, PA; Journal of ASTM International; 2009; 5: 29-50. <https://doi.org/10.1520/JAI101161>.

[57] Rowcliffe A.F, Lee E.H, High temperature radiation damage phenomena in complex alloys, Journal of Nuclear. Materials, 1982, 108-109: 306-318.

[58] Lee, E.H, Maziasz P.J, Rowcliffe A.F, In Phase Stability during Irradiation, Holland J.R, Mansur, L.K, Potter D.I, Eds The Metallurgical Society of AIME New York, 1981: 191-218.

[59]. Onimus F, Bechade J.L., Radiation Effects in Zirconium Alloys, Comprehensive Nuclear Material, 2012, Elsevier Ltd., 1.

[60] Long F, Griffiths M, Yao Z, Daymond MR, Characterization of phases in the Zr-Nb-Fe ternary system at the Zr-Nb rich side of the phase diagram, Journal of Nuclear Materials, 2020, 534: 152142. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152142>.

[61] Liang J, Zhang M, Ouyang Y, Yuan G, Zhu J, Shen J, Daymond M.R, Contribution on the phase equilibria in Zr-Nb-Fe system, Journal of Nuclear Materials, 2015, 466: 627-633.

[62] Shishov V.N, Peregud M.M, Nikulina A. V, Shebaldov P. V, Tselischev A. V, Novoselov A.E, Kobylansky G.P, Ostrovsky Z.E, Shamardin V.K, Influence of Zirconium Alloy Chemical Composition on Microstructure Formation and Irradiation Induced Growth, Zircon. Nucl. Ind. Thirteen. Int. Symp. ASTM STP, 2002, 1423: 758–779.

[63] Shishov V.N, Nikulina A. V, Markelov V.A., Peregud M.M, Kozlov A. V, Averin S.A, Kolbenkov S.A, Novoselov A.E, Influence of Neutron Irradiation on Dislocation Structure and Phase Composition of Zr-Base Alloys, Zircon. Nucl. Ind. Elev. Int. Symp. ASTM STP, 1996, 1295: 603–622.

[64] Averin S.A, Panchenko V.L, Kozlov A. V, Sinelnikov L.P, Shishov V.N, Nikulina A. V, Evolution of dislocation and precipitate structure in Zr alloys under long-term irradiation, Zircon. Nucl. Ind. Twelfth Int. Symp, 2000: 105–121.

- [65] Shishov V.N, Peregud M.M, Nikulina A. V, Kobylansky G.P, Ostrovsky Z.E, Influence of structure-phase state of Nb containing Zr alloys on irradiation-induced growth, Zircon. Nucl. Ind. 14th Symp, 2005, 2: 666–685.
- [66] Shishov V.N, Peregud M.M, Nikulina A. V, Shebaldov P. V, Tselischev A. V, Novoselov A.E, Kobylansky G.P, Ostrovsky Z.E, Shamardin V.K, Influence of Zirconium Alloy Chemical Composition on Microstructure Formation and Irradiation Induced Growth, Zircon. Nucl. Ind. Thirteen. Int. Symp. ASTM STP, 2002, 1423: 758–779.
- [67] Harte A, Seymour T, Francis E.M, Frankel P, Thompson S.P, Jädernäs D, Romero J, Hallstadius L, Preuss M, Advances in synchrotron x-ray diffraction and transmission electron microscopy techniques for the investigation of microstructure evolution in proton- and neutron irradiated zirconium alloys, J. Mater. Res, 2015, 30: 1349–1365.
- [68] Francis E.M, Harte A, Frankel P, Haigh S.J, Jadernas D, Romero J, Hallstadius L, Preuss M., Iron redistribution in a zirconium alloy after neutron and proton irradiation studied by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) using an aberration-corrected (scanning) transmission electron microscope, Journal of Nuclear Materials, 2014, 454: 387–397.
- [69] Shishov V.N, Barberis P, Dean S.W, The evolution of microstructure and deformation stability in Zr–Nb–(Sn, Fe) alloys under neutron irradiation, J. ASTM Int, 2010, 7: 103005.
- [70] Griffiths M, Winegar J.E, Buyers A., The transformation behaviour of the  $\beta$ -phase in Zr–2.5Nb pressure tubes, Journal Nuclear Materials, 2008, 383: 28–33.
- [71] Toffolon-Masclat C, Barberis P, Brachet J.C, Mardon J.P, Legras L, Study of Nb and Fe Precipitation in  $\alpha$ -Phase Temperature Range (400 to 550°C) in Zr-Nb-(Fe-Sn) Alloys, Zircon. Nucl. Ind. Fourteenth Int. Symp, 2005, 2: 81–101.
- [72] Shishov V.N, Peregud M.M, Nikulina A. V, Konkov V.F, Novikov V. V, Markelov V.A, Khokhunova T.N, Kobylansky G.P, Novoselov A.E, Ostrovsky Z.E, Obukhov, Structure-phase state, corrosion and irradiation properties of Zr-Nb-Fe-Sn system A. V alloys, Zircon. Nucl. Ind. 15th Symp, 2011, 5: 724–743.

---

[73] Kobylansky G.P, Novoselov A.E, Ostrovsky Z.E, Obukhov A. V, Shishin V.Y, Shishov V.N, Nikulina A. V, Peregud M.M, Mahmood S.T, White D.W, Lin Y.-P, Dubecky M.A, Irradiation-induced growth and microstructure of recrystallized, cold worked and quenched Zircaloy-2, NSF, and E635 alloys, J. ASTM Int, 2008, 5: 564-582.

[74] Glasstone S. Y, Sesonske A., Ingeniería de reactores nucleares, Editorial Reverte, Buenos Aires, Argentina, 1968. ISBN 9788429190427

[75] Página de Internet de CNEA, ver Reactores Nucleares.

[76]. Williams D. B, Carter C. B, Transmission Electron Microscopy: A textbook for Materials Science, 2da. Edition, New York, USA,2009. ISBN 978-0-387-76500-6.

[77] AR.10.1.1, Norma Básica de Seguridad Radiológica-Revisión 4, Autoridad Regulatoria Nuclear, 2019.

[78] Kim T. K, Choi P. S, Yang S. K, Lee C.T, Sohn D. S, Correlation Between the Tensile Strength and Corrosion Behavior of Heat Treated Zr-1.0Nb Alloy, Nuclear Engineering and Technology, 2008, 40 (6): 505-510.

[79] Fortis AM, Vazquez CA. Mechanical Test and Microstructure Characterization of Hydride Zr-1wt%Nb. En: 11th International Congress on Metallurgy & Materials SAM/CONAMET 2011. Rosario, Argentina. October 18-21. 2011. Procedia Materials Science. 2012; 1: 520-527.<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.070>.

[80] Kelly P.M, Zhang M.-X, Edge-to-edge matching- the fundamentals, Metall.Mater. Trans, 2006. 37A: 833-839.

[81] Thuinet L, Besson R, Ab initio study of competitive hydride formation in zirconium alloys. Intermetallics. 2012; 20 (1): 24-32. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.08.005>.

[82] Thuinet L, De Backer A, Legris A, Phase-field modeling of precipitate evolution dynamics in elastically inhomogeneous low-symmetry systems: Application to hydride precipitation in Zr, Acta Materialia, 2012; 60 (13-14): 5311-5321. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.05.041>.

- [83] Thuinet L, Legris A, Elastically driven morphology of coherent trigonal precipitates inside a close-packed hexagonal matrix, *Acta Materialia*, 2010; 58 (6): 2250-2261. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.12.012>.
- [84] Thuinet L, Legris A, Zhang L, Ambard A, Mesoscale modeling of coherent zirconium hydride precipitation under an applied stress, *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 438: 32-40. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.02.034>
- [85] Zhang Y, Bai Y-M, Yu J, Tonks MR, Noordhoek MJ, Phillpot SR, Homogeneous hydride formation path in  $\alpha$ -Zr: Molecular dynamics simulations with the charge-optimized many-body potencial, *Acta Materialia*, 2016, 111: 357-365. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.079>.
- [86] Zhu W, Wang R, Shu G, Wu P, Xiao H, First-Principles Study of Different Polymorphs of Crystalline Zirconium Hydride, *Journal Physical Chemistry C*, 2010, 114: 22361-22368. <https://doi.org/10.1021/jp109185n>.
- [87] Motta A, Capolungo L, Chen L, Cinbiz MN, Daymond MR, Koss DA, Lacroix E, Pastore G, Simon P-C, Tonks MR, Wirth BD, Zikry MA, Hydrogen in zirconium alloys: A review, *Journal of Nuclear Materials*. 2019, 518: 440-460. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.02.042>.
- [88] Jang K-N, Kim K-T, The effect of neutron irradiation on hydride reorientation and mechanical property degradation of zirconium alloy cladding. *Nuclear Engineering and Technology*, 2017, 49 (7): 1472-1482. <https://doi.org/10.1016/j.net.2017.05.006>.
- [89] Liang J, Zhang M, Ouyang Y, Yuan G, Zhu J, Shen J, Daymond M R, Contribution on the phase equilibria in Zr-Nb-Fe system, *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 466: 627-633. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.09.005>.
- [90] Thuinet L, Besson R. Ab initio study of competitive hydride formation in zirconium alloys, *Intermetallics*, 2012, 20 (1): 24-32. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.08.005>.
- [91] Gurovich BA, Frolov AS, Kuleshova EA, Maltsev DA, Safonov DV, Alekseeva EV, TEM-studies of the dislocation loops and niobium-based precipitates in E110 alloy after operation in VVer-type reactor conditions, *Materials Characterization*, 2019, 150: 22-30. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.01.014>.

- [92] Ramos C, Saragovi C, Granovsky M, Arias D, Effects of Nb content on the Zr<sub>2</sub>Fe in intermetallic stability, *Journal of Nuclear Materials*, 2003, 312 (2-3): 266-269. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01677-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01677-X).
- [93] Idress Y, Yao Z, Cui J, Shek GK, Daymond MR, Zirconium hydrides and Fe redistribution in Zr-2.5%Nb alloy under ion irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 480: 332-343. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.08.031>.
- [94] Burr PA, Murphy ST, Lumley SC, Wenman MR, Grimes RW, Hydrogen solubility in zirconium intermetallic second phase particles, *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 443 (1-3): 52-506. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.060>.
- [95] Burr PA, Murphy ST, Lumley SC, Wenman MR, Grimes RW, Hydrogen accommodation in Zr second phase particles: Implications for H pick-up and hydriding of Zircaloy-2 and Zircaloy-4, *Corrosion Science*, 2013, 69: 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.036>.
- [96] Yang W, Tucker R, Cheng B, Adamson R, Precipitates in zircaloy: Identification and the effects of irradiation and thermal treatment, *Journal of Nuclear Materials*, 1986, 138 (2-3): 185-195. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(86\)90005-X](https://doi.org/10.1016/0022-3115(86)90005-X).
- [97] Griffiths M, Gilbert R, Carpenter G, Phase instability, decomposition and redistribution of intermetallic precipitates in Zircaloy-2 and -4 during neutron irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, 1987, 50 (1): 53-66 [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(87\)90093-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(87)90093-6).
- [98] Long F, Griffiths M, Yao Z, Daymond MR, Characterization of phases in the Zr-Nb-Fe ternary system at the Zr-Nb rich side of the phase diagram, *Journal of Nuclear Materials*, 2020, 534: 152142. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152142>.
- [99] Yu H, Dong Q, Yao Z, Zhang HK, Kirk MA, Daymond MR, In-situ study of heavy ion irradiation induced lattice defects and phase instability in  $\beta$ -Zr of a Zr-Nb alloy, *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 522: 192-199. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.05.028>.
- [100] Idress Y, Zao Z, Sattari M, Kirk MA, Daymond M, Irradiation induced microstructural changes in Zr-Excel alloy, *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 441 (1-3): 138-151. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.036>.

- [101] Cockeram BV, Smith RW, Leonard KJ, Byun TS, Snead LL, Development of microstructure and irradiation hardening of Zircaloy during low dose neutron irradiations' at nominally 358 °C, Journal of Nuclear Materials, 2011, 418 (1-3): 46-61.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.07.006>.
- [102] Saini S, Gayathri N, Sharma SK, Devi A, Srivastava AP, Neogy S, Mukherjee P, Pujari PK, Microstructural investigation of irradiation damage behavior of proton irradiated Zr-1wt.%Nb cladding alloy, Journal of Nuclear Materials, 2020, 528: 151894.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151894>.
- [103] Konings RJM. Comprehensive Nuclear Materials. Chapter 4.01. Elsevier. Amsterdam, 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00064-1>.
- [104] Dai C, Balogh L, Yao Z, Daymond MR, The habit plane of  $\langle a \rangle$ -type dislocation loops in  $\alpha$ -zirconium: an atomistic study, Philosophical Magazine, 2017, 97 (12): 1-13.  
<https://doi.org/10.1080/14786435.2017.1287441>.
- [105] Yuan G, Zhang L, Yue Q, Gu H, Li G, Shen J, Microstructural characteristics of  $\beta$  precipitates in Zr-1Nb alloy, Materials Chemistry and Physics, 2015, 165: 87-90.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.08.058>.
- [106] Sidhu S.S, Satya Murty N.S, Campos F.P, Zauberis D.D, Neutron and X-Ray Studies of Non-Stoichiometric Metal Hydrides, Nonstoichiometric Compounds (Advances in Chemistry Series N 39), The American Chemical Society, 1963:87.
- [107] Griffiths M, Winegar J.E, The transformation behaviour of the beta phase in Zr-2.5 wt.%Nb pressure tubes", AECL-10835 CoG-93-179, 1994.
- [108] Doriot S, Verhaeghe B, Soniak A, Bossis P, Gibon D, Chabrtou V, Mardon J. P, That M. T, Ambard A, Microstructural evolution of Q12™ alloy irradiated in PWR and comparison with other Zr base alloys En: Symposium: B10 18th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, May 15-19, 2016, Hilton Head S.C. US.

[109] Cherubin I.J.S, Topping M, Daymond M.R, Evaluation of irradiation hardening in proton-irradiated  $\delta$ -zirconium hydride and Zr<sub>2.5</sub>Nb, *Journal of Nuclear Materials*, 2022, 562: 153600 <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153600>

[110] Motta A.T, Couet A, Comstock R.J, Corrosion of zirconium alloys used for nuclear fuel cladding, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2015, 45 (1): 311–343. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070214-020951>.

[111] Allen T.R., Konings R.J.M, Motta A.T, Corrosion of zirconium alloys, En.: Konings R.J.M (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, Amsterdam, 2012: 49–68. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00063-X>.

[112] Yang H.L, Kano S, McGrady J, Chen D.Y, Murakami K, Abe H, Microstructural evolution and hardening effect in low-dose self-ion irradiated Zr–Nb alloys, *Journal of Nuclear Materials*, 2020, 542: 152523. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152523>.

## Apéndice 1- Desplazamiento Por Átomo (DPA)

Los átomos en una red cristalina sometidos a irradiación neutrónica son desplazados de su posición de equilibrio, aumentando la concentración de defectos puntuales en el cristal.

El desplazamiento por átomo (DPA) nos indica el número de veces que un átomo es sacado de su posición en la red.

El modelo de NRT es el modo más simple de calcular el número de desplazamientos atómicos. Es esencialmente una modificación del modelo de Kinchin-Pease, el cual hace la suposición de que la concentración residual de defectos es proporcional al número de desplazamientos producidos, utilizando el criterio que, para que haya un desplazamiento, el átomo golpeado debe adquirir una energía cinética mayor a la energía de desplazamiento ( $E_d$ ).

Se define la función daño como el número promedio  $\nu(T)$  de pares de Frenkel producidos por un PKA de energía  $T$  comenzando en una dirección aleatoria del cristal:

$$\nu(T) = \frac{\kappa(T-T_0)}{2E_d} = \frac{\kappa T_D}{2E_d} \quad T_D \geq \frac{2E_d}{\kappa} \quad (1)$$

donde  $\kappa$  es la eficiencia de desplazamiento y tiene un valor constante de 0,8,  $E_d$  es la energía de desplazamiento, fijada por convención según norma ASTM/E521-

89(1989),  $T_D$  es la energía de daño y  $T_0$  es la energía de pérdida de excitación electrónica.

Si integramos la función daño, ec. (1), sobre todo el espectro de energías de desplazamiento y el tiempo, nos conduce a la concentración atómica de desplazamientos, dpa, tal que:

$$dpa = \int_{E_{min}}^{E_{Max}} \int_{T_{D,Min}}^{T_{max}} \int_0^1 \nu(T) d\sigma(E, T) d\phi(E, t) dt \quad (2)$$

donde  $d\sigma$  es la sección eficaz diferencial transversal para la producción de PKA con una energía entre  $T$  y  $T+dT$ ,  $d\phi$  es el flujo de partículas irradiantes con energías entre  $E$  y  $E+dE$  y  $t$  es el tiempo de irradiación.

Para poder determinar la relación fluencia-dpa se necesita conocer el espectro neutrónico y las secciones eficaces para cada energía.

## Espectro neutrónico

El espectro de energías de los neutrones varía según el tipo de reactor de fisión.

Hay dos tipos básicos de reactores de fisión, que difieren de acuerdo a las características del refrigerante y del moderador que utilizan. El primer grupo de reactores están refrigerados por sodio líquido y no tienen una moderación significativa,

el segundo grupo de reactores son los que están refrigerados por agua. A este último grupo pertenece el reactor utilizado en este trabajo (CNEA-RA3) y similar a los reactores PHWR. Son reactores que poseen un espectro mixto, y el hidrógeno del agua refrigerante genera una moderación sustancial conduciendo a flujos de neutrones rápidos y térmicos prácticamente iguales sobre muchos de los componentes del núcleo.

Por cálculos realizados en diversos trabajos, en este último tipo de reactores, como el caso de los reactores RA-1 y RA-3, se requiere una fluencia neutrónica de  $(4.4 \pm 0.2) \times 10^{24} \text{ n m}^{-2}$  para  $E > 1 \text{ MeV}$  para crear un daño por radiación de 1dpa en aleaciones de Zr, considerando una energía umbral de desplazamiento de 25 eV<sup>6</sup>.

---

<sup>6</sup> M.R. Gilbert a, \*, J.-Ch. Sublet, Differential dpa calculations with SPECTRA-PKA, Journal of Nuclear Materials 504 (2018) 101-108

## Apéndice 2- Teoría de Seeger<sup>7</sup>

En este modelo se asume que todas las barreras al movimiento de las dislocaciones deben ser idénticas y que la energía de activación  $U$  necesaria para que la dislocación atraviese la barrera puede ser descripta como:

$$U(x) = U_0 \cdot \left[ 1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{x}{x_0}}} \right] \quad (\text{A1})$$

donde  $2x_0$  es el ancho de la barrera.

Si ahora se aplica una tensión externa, la energía del sistema completo (cristal + máquina) debe incluir el trabajo hecho por dicha tensión.

Si además las barreras están separadas una distancia  $l$ , y la dislocación avanza una distancia  $x$ , entonces la dislocación barre un área igual a  $lx$ .

El área barrida se desliza  $b$ , por lo tanto, el trabajo hecho es:

$$W = \tau b l x \quad (\text{A2})$$

La energía total del sistema es:

---

<sup>7</sup> M.W. Thompson, "Defects and Radiation Damage in Metals", Cambridge University Press, (1969), 264.

$$U(x) = U_0 \left[ 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{x}{x_0}\right)} \right] - \tau_c b l x \quad (A3)$$

Simplificando y en primera aproximación, la energía  $U$  ( $\tau$ ) para saltar una barrera es:

$$U(x) = U_0 \left[ 1 - \frac{4blx\tau_c}{U_0} \right]^{\frac{3}{2}} \quad (A4)$$

El número de barreras por unidad de longitud de dislocación es (toscamente)  $1/l$ . Con una densidad de dislocaciones  $\rho_d$ , entonces la densidad de dislocación por unidad de volumen sobre la línea de dislocación es  $\rho/l$ , entonces la razón de saltos de dichas barreras es:

$$\frac{v\rho}{l} e^{\frac{-U}{kT}} \quad (A5)$$

donde  $v$  es el factor de frecuencia.

A su vez cada barrera saltada permite a la dislocación curvarse barriendo un área de  $l^2$ , produciendo un estiramiento de  $bl^2$ , por lo cual la velocidad de deformación es

$$\varepsilon = \rho b l v e^{-\left(\frac{U}{kT}\right)} \quad (A6)$$

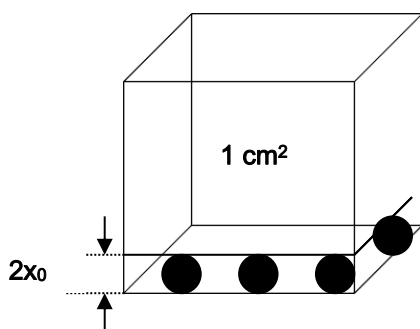
Si, reescribimos esta ecuación, se obtiene que:

$$U = kT \ln \left( \frac{\rho b l v}{\varepsilon} \right) \quad (A7)$$

Eliminando U de las ecuaciones (A4) y (A7), se halla que:

$$\tau_c = \frac{U_0}{4blx_0} \left\{ 1 - \left[ \frac{kT}{U_0} \ln \left( \frac{\rho b l v}{\varepsilon} \right) \right]^{\frac{2}{3}} \right\} \quad (A8)$$

Ahora,  $\tau_c$  se puede expresar en términos de la densidad de barreras  $\rho_b$ . Entonces, tomando un bloque que contiene al plano de deslizamiento y un espesor de  $2x_0$ , y asumiendo que esto contiene todas las barreras efectivas:



$\rho_b$ : barreras por unidad de volumen

$2x_0$ : tamaño de las barreras

$\Delta$ : distancia entre barreras en el plano

N: barreras por unidad de superficie

En  $\Lambda^2$  hay una barrera, entonces  $N=1/\Lambda^2$ , por lo cual

$$N = 2x_0\rho_b = \frac{1}{\Lambda^2} \Rightarrow \Lambda = \left( \frac{1}{2x_0\rho_b} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A9})$$

Como en primera aproximación  $l \approx \Lambda$ , entonces

$$l = \frac{1}{(2x_0\rho_b)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A10})$$

Esta expresión muestra que, si la tensión aplicada fuera cero, la dislocación sería recta, lo que implicaría  $l \rightarrow \infty$ . Cuanto mayor es la tensión más dislocaciones son forzadas a combarse alrededor de las barreras. Por lo tanto,  $l$  debería depender de la tensión.

Friedel, en 1956, [30] da la siguiente expresión para  $l$ , bajo tensión moderada:

$$l = \left( \frac{\mu b}{2x_0\rho_b\tau_c} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A11})$$

donde  $\mu$  es el módulo de corte

Si se reemplaza la ecuación (A11) en la ecuación (A8) se obtiene:

$$\tau_c^{\frac{2}{3}} = \frac{U_0}{4bx_0} \left[ \frac{2x_0\rho_b}{\mu b} \right]^{\frac{1}{3}} \left\{ 1 - \left[ \frac{kT}{U_0} \ln \frac{\rho b v}{\varepsilon (2x_0\rho_b)^{\frac{1}{2}}} \right]^{\frac{2}{3}} \right\} \quad (\text{A12})$$

Esta ecuación verifica una relación lineal con la temperatura; además si consideramos que  $\rho_b \approx (\phi t)$ , entonces despreciando el término logarítmico, la ecuación anterior satisface que T y  $\phi t$  son variables separadas, obteniendo que:

$$\tau_c \alpha (\phi t)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A13})$$

Esta es la tensión a medir si sólo existen los obstáculos creados por la radiación, como predice la teoría de Seeger.

## Apéndice 3- Imagen de HRTEM

El objetivo de aplicar esta técnica es poder determinar la estructura cristalina del precipitado  $Zr(Nb, Fe)_2$ . Para poder analizar los resultados obtenidos en HRTEM, por razones de simetría, se ortogonalizaron las celdas del Zr y del precipitado.

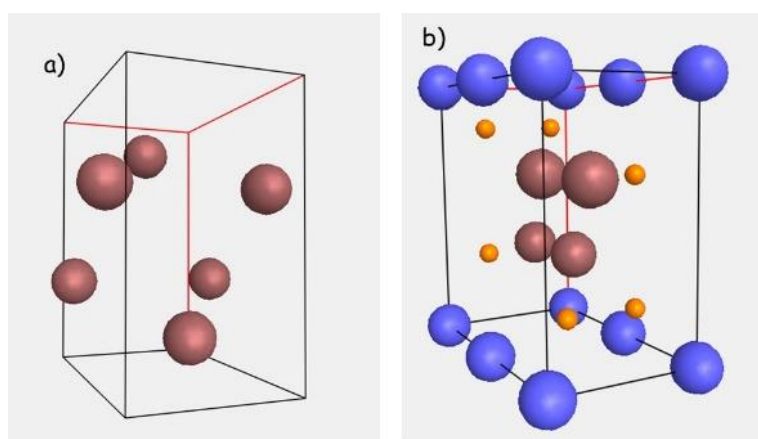
Al ser ambas estructuras HCP, se modificaron los ángulos considerándolos a todos de  $90^\circ$  y se modificaron los parámetros de red de la siguiente forma:

$$a = a \text{ nm}$$

$$b = \sqrt{3} a \text{ nm}$$

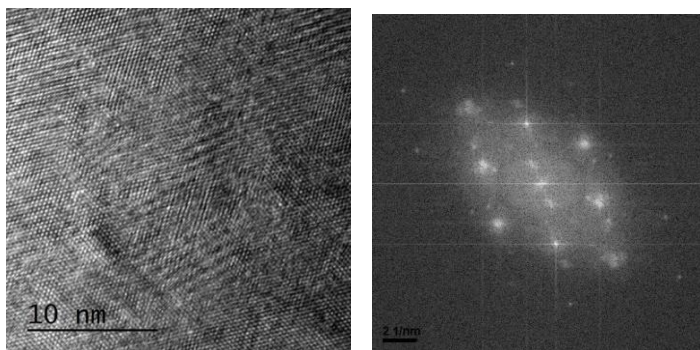
$$c = c \text{ nm}$$

De esta manera las celdas quedan de la siguiente manera:



*Figura A3-1: a) Celda correspondiente a Zr ortogonal sus parámetros de red son  $a = 0.3232 \text{ nm}$ ,  $b = 0.9242 \text{ nm}$  y  $c = 0.5148 \text{ nm}$ , b) Celda correspondiente al precipitado  $Zr(Nb, Fe)_2$  ortogonal sus parámetros de red son  $a = 0.5336 \text{ nm}$ ,  $b = 0.9242 \text{ nm}$  y  $c = 0.8654 \text{ nm}$ .*

Para poder determinar los planos de cada celda que se van a simular, partiendo de la siguiente micrografía de alta resolución obtenida con el microscopio TEGNAI (ver Figura A3-2). Se realizó la transformada de Fourier para obtener un patrón de difracción y realizar las correspondientes indexaciones de una zona de 900 nm<sup>2</sup> de Zr que contenía algunos precipitados.



*Figura A3-2: Micrografía de la aleación Zr-1%pNb (matriz  $\alpha$ -Zr y precipitado Zr-Nb-Fe) y su correspondiente transformada de Fourier (FFT)*

De los análisis realizados se determinó los ejes de zona de la matriz  $\alpha$ -Zr [0 0.1], y en el caso del precipitado el eje de zona que se usó fue [0 2.1].

En principio se simuló la matriz de Zr en dicha orientación a distintos valores de defoco (d) y diferentes espesores (t).

Esta simulación se comparó con una imagen de alta resolución de 25 nm<sup>2</sup> que contenía un solo precipitado

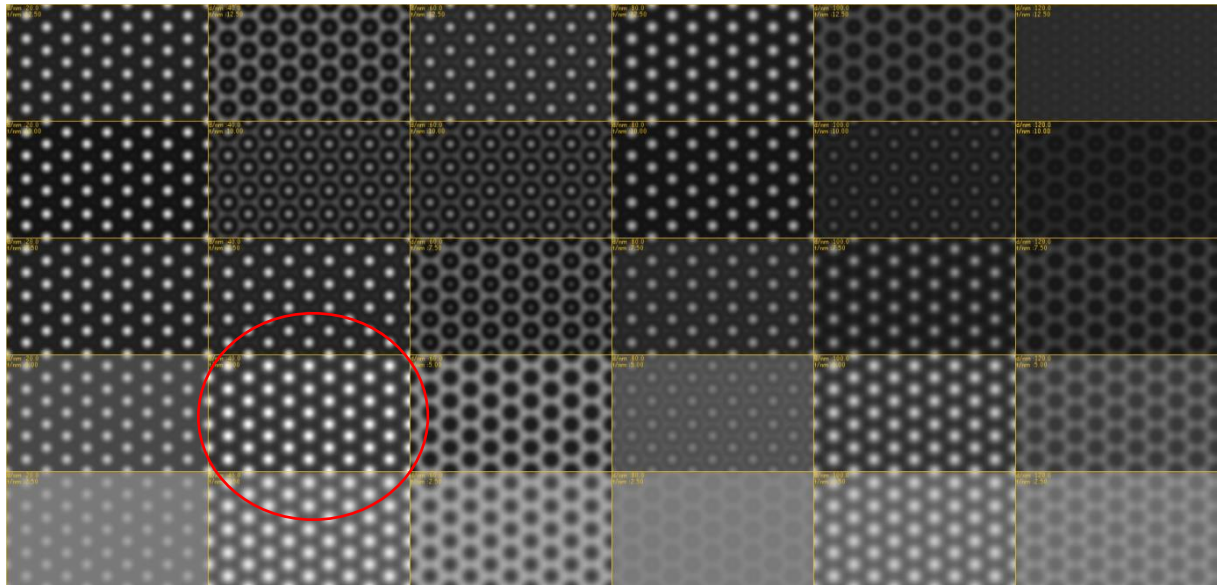


Figura A3-3: Simulación de la matriz a distintos espesores ( $t$ ) y diferentes desfocos ( $d$ )

El espesor compatible con la imagen de alta resolución dentro de los valores de operación de defoco ( $d$ ) fue de  $t= 5.1$  nm. Una vez establecido como parámetro fijo el espesor de la matriz, se varió la ubicación relativa del precipitado respecto de la misma. Se decidió en principio simular tres alturas fijas, arriba, al medio y abajo, de un cubo de  $25 \text{ nm}^2$ .

A su vez, se analizó el interfaz precipitado/matriz para cada altura.

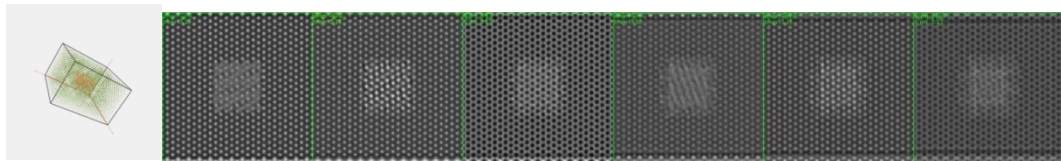
En principio se consideró que se “insertó” el precipitado dentro de la matriz, o sea no se sin consideró los bordes del precipitado con la matriz.

#### Caso 1: Precipitado ubicado en la cara de arriba del cubo



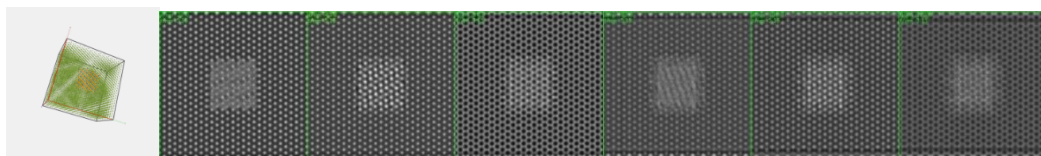
$d= 60$  nm

Caso 2: Precipitado ubicado en el medio del cubo



d= 40 y 60

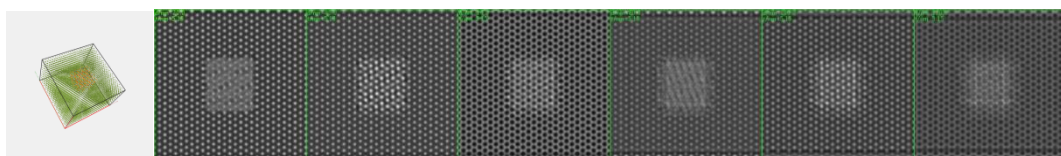
Caso 3: Precipitado ubicado en la cara de abajo del cubo



d = 40 y 60

Como se percibió cierta indefinición entre el precipitado y la matriz se rehízo la super celda, pero esta vez se pidió como condición que hubiera un cierto “relajamiento” entre los átomos que se ubican en el borde del precipitado y los átomos de la matriz. Y se volvió a realizar el mismo análisis como en el caso anterior con el precipitado a las mismas tres alturas.

Caso 1: Precipitado ubicado en la cara de arriba del cubo



d= 40 y 60

Caso 2: Precipitado ubicado en el medio del cubo



d= 40 y 60

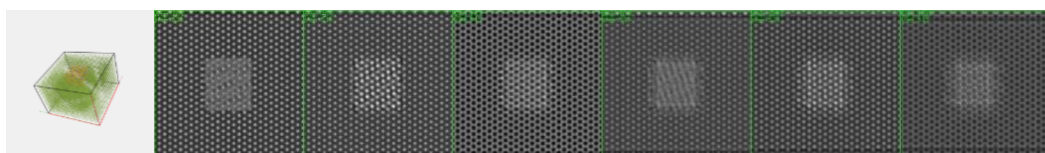
Caso 3: Precipitado ubicado en la cara de abajo del cubo



d= 40 y 60

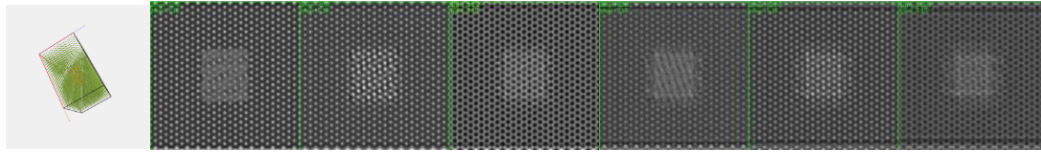
Sin embargo, después de realizar estos análisis se observó que continúa habiendo una cierta indefinición en el interfaz precipitado/matriz. Por lo cual se decidió solamente “ajustar” la relación entre los átomos del borde del precipitado con los átomos de la matriz, e igual que en los casos anteriores se trabajó a las tres mismas alturas.

Caso 1: Precipitado ubicado en la cara de arriba del cubo



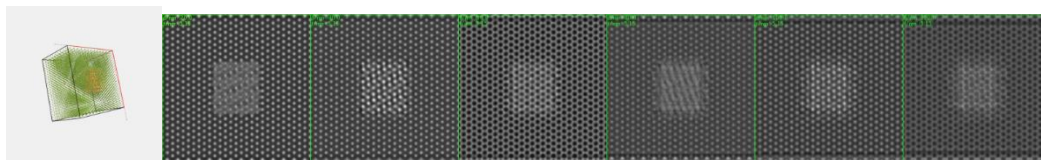
d = 40 y 60

## Caso 2: Precipitado ubicado en el medio del cubo



d= 40 y 60

## Caso 3: Precipitado ubicado en la cara de abajo del cubo



d= 40 y 60

Se concluyó que no importa la ubicación del precipitado (arriba, al medio o abajo) siempre es observable por alta resolución. También se observa que la versión que más concuerda con la micrografía de alta resolución es el primer caso, donde el precipitado es “insertado” en la matriz lo que nos lleva a pensar que este precipitado no es tan coherente con la matriz a pesar de que ambos son HCP.

## Listado de Trabajos

### *Publicaciones anteriores a la inscripción al doctorado (2018)*

**NOTA ACLARATORIA:** Si bien la inscripción al doctorado data de febrero de 2018, cabe señalar que se está trabajando es este tema desde 2009 y que gran parte de los resultados que se reportarán en la tesis ya han sido publicados con anterioridad.

1. *“Ensayos mecánicos en Zr-2,5%Nb hidrurado sometido a irradiación neutrónica a varias fluencias”, Vazquez, C; Fortis, A.M, Anales SAM-CONAMET; 19 al 23 de octubre de 2009, Buenos Aires.*
2. *“Ensayos Mecánicos y Análisis por TEM de Zr-2,5%Nb hidrurados sometidos a irradiación neutrónica”, C.A.Vazquez y A.M. Fortis, Nov. 2010 Reunión de la AATN.*
3. *“Ensayos mecánicos y caracterización microestructural de Zr-1%Nb hidrurado”, Vazquez, C; Fortis, A.M, Anales SAM-CONAMET; 18 al 21 de Octubre de 2011, Rosario, Argentina.*
4. *“Mechanical test and Microestructural Characterization of Hydride Zr-1%wt Nb”, C. Vazquez, Ana M. Fortis, Procedia Materials Science 1, 2012, p520 a 527.*

5. *“Propiedades mecánicas y caracterización microestructural de Zr-1%Nb hidrurado”, C. Vazquez, Ana M. Fortis, P. Bozzano, Congreso de la Asociación Argentina de Microscopia – SAMIC 2012, 18 al 20 de abril de 2012, Buenos Aires, Argentina.*
  
6. *“Comparación de propiedades mecánicas entre Zr-1%pNb y Zr-2.5%pNb”, C. Vazquez, Ana M. Fortis, P. Bozzano, Anales SAM-CONAMET; agosto de 2013, Puerto Iguazú, Misiones, Argentina.*
  
7. *“Estudio preliminar de los efectos del hidrógeno y la radiación en las microestructuras del Zr-1%pNb y Zr-2.5%pNb”, C. Vazquez, Ana M. Fortis, Patricia Bozzano, Congreso de la Asociación Argentina de Microscopia – SAMIC 27al 29 de marzo de 2014, Mendoza, Argentina.*
  
8. *“Comparison of mechanical properties of Zr-1%Nb and Zr-2.5%Nb Alloys”, C. Vazquez, Ana M. Fortis, P. Bozzano, Procedia Materials Science 8, 2015, pag. 478 a 485.*
  
9. *“Caracterización de los hidruros de la aleación M5”, C. Vazquez, Ana M. Fortis, P. Bozzano, Acta Microscopica Vol 25 Supp A, 2016*
  
10. *“Electron microscopy characterization of zirconium 1% niobium alloy for nuclear fission reactors”, Carolina Vazquez, Ana María Fortis, Patricia B. Bozzano, Acta Microscópica, Vol. 26, Supp. A, 2017.*

*Publicaciones posteriores a la inscripción al doctorado (2018)*

- 1) *"Caracterización microestructural de Zr-1%Nb hidrurado e irradiado a distintas temperaturas", C. Vazquez, Ana M. Fortis, Patricia Bozzano. Congreso de la Asociación Argentina de Microscopía – SAMIC del 16 al 18 de mayo de 2018, La Falda, Córdoba, Argentina.*
  
- 2) *"Caracterización mediante microscopía electrónica de aleaciones base circonio para la industria nuclear", C. Vazquez, Ana M. Fortis, Patricia Bozzano, Libro de resúmenes extendidos del 18º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAMCONAMET 2018 del 1 al 5 de octubre de 2018, San Carlos de Bariloche, Rio Negro, Argentina, pág. 1111-1113(archivo digital descarga: ISBN: 978-987-1323-62-3).*
  
- 3) *"Characterization of microstructure and irradiation hardening of Zr-1%Nb and Zr-2.5%Nb during low dose neutron irradiation", C. Vazquez, Ana M. Fortis, Patricia Bozzano, Microsc. Microanal 26 (Suppl. 1), 2020, doi 10.1017/S1431927620000380*
  
- 4) *"Irradiation Hardening and Microstructure Characterization of Zr-1%Nb During Low Dose Neutron Irradiation", C. Vazquez, Eugenia Zelaya, Patricia*

*Bozzano, Ana M. Fortis. Journal Materials & Applications, 2021, 10 (2): 63-72.  
[https:// doi.org/ 10.32732/jma.2021.10.2.63](https://doi.org/10.32732/jma.2021.10.2.63).*

- 5) *Caracterización microestructural de Zr-2.5% pNb hidrurado e irradiado a bajas dosis neutrónicas”, Vazquez C.A, Fortis A.M, Bozzano P, Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAMCONAMET 2022, del 2 al 6 de mayo de 2022, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina, (a la espera de su publicación).*